DIE ABSOLUTBESTIMMUNG DER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT VON CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN IN DER ^{13}C-NMR-SPEKTROSKOPIE UND IHRE KORRELATION ZUR STRUKTUR

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Udo Günther

aus Gelsenkirchen

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0034

DIE ABSOLUTBESTIMMUNG DER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT VON CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN IN DER ^{13}C-NMR-SPEKTROSKOPIE UND IHRE KORRELATION ZUR STRUKTUR

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Udo Günther
aus Gelsenkirchen

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

eingereicht am: 2. Juni 1982
mündliche Prüfung am: 5. Juli 1982

Vorsitzender: Prof. Dr. mult. A. Haas
Referent: Prof. Dr. G. Bergmann
Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit von März 1979 bis Februar 1982 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Bergmann danke ich für die Betreuung und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes sowie für seine großzügige Unterstützung bei der Bewältigung dieser Arbeit.

Herrn Dr. W. Dietrich danke ich für zahlreiche sachkundige Ratschläge und die Hilfestellung bei auftretenden praktischen und theoretischen Problemen.

Die Herren Manfred Wiecken und Bernd Fröhlich haben durch zahlreiche anregende Diskussionen sowie Frau Irmingard Dröge durch Sorgfalt und Geschick bei der Durchführung der Messungen wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Ausgangsposition der Arbeit	3
2.1	Literaturübersicht	3
2.1.1	Theorie der chemischen Verschiebung	3
2.1.2	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von chemischen Verschiebungen	10
2.1.3	Absolutbestimmung der Temperaturabhängigkeit von chemischen Verschiebungen	12
2.1.4	Anwendungen	15
2.2	Aufgabenstellung	17
3.	Meßapparatur und Meßverfahren	18
3.1	Schlauchwendelmeßzelle	19
3.1.1	Aufbau	19
3.1.2	Meßtechnische Parameter	22
3.2	Zylindermantelmeßzelle	28
3.2.1	Aufbau	28
3.2.2	Meßtechnische Parameter	29
3.3	Vergleich der Meßzellen mit herkömmlichen Anordnungen	34
3.4	Meßverfahren	35
4.	Auswertung der Meßdaten	38
4.1	Least-Squares-Verfahren zur Bestimmung der Parameter von isolierten und überlappenden Lorentzlinien	38
4.2	Suszeptibilitätskorrekturen	42
4.2.1	Suszeptibilitätskorrektur für Dichteänderung	42
4.2.2	Suszeptibilitätskorrektur für Temperierflüssigkeiten	43
4.3	Rohdatenverarbeitung	49

		Seite
5.	Meßergebnisse	50
5.1	Standardsubstanzen	51
5.1.1	Tetramethylsilan	51
5.1.2	Chloroform	52
5.1.3	Cyclohexan	53
5.1.4	Deuteriumoxid	54
5.1.5	Benzol	55
5.1.6	Aceton	56
5.1.7	Methanol	58
5.1.8	Ergebniszusammenfassung für Standardsubstanzen	59
5.2	Binäre Gemische	64
5.2.1	Aceton-Cyclohexan	65
5.2.2	Tetramethylsilan-Cyclohexan	68
5.3	Homologe Reihen	71
5.3.1	Chlormethane	72
5.3.2	Cycloalkane	73
5.3.3	n-Alkane	74
6.	Diskussion der Meßergebnisse	84
6.1	Vergleich mit Literaturdaten	84
6.1.1	Standardsubstanzen und Cycloalkane	84
6.1.2	n-Alkane	88
6.1.3	Gesamtüberblick über Literatur=vergleich	91
6.2	Korrelation mit Strukturparametern	92
6.2.1	Standardsubstanzen und Cycloalkane	92
6.2.2	n-Alkane	101
6.2.3	Gemische	108
6.3	Bestimmung der Konformerengleichgewichte bei n-Alkanen	111
7.	Zusammenfassung	117
8.	Literaturverzeichnis	120
9.	Anhang	127
A.1	Least-Squares-Verfahren zur Bestimmung der Parameter einer Lorentzlinie	127
A.2	Least-Squares-Verfahren zur Bestimmung der Parameter zweier überlagernder Lorentzlinien	131

		Seite
A.3	Flußdiagramme für Hauptprogramme	138
A.3.1	BNC-12-Programm zur Anpassung einer Lorentzlinie	138
A.3.2	BNC-12-Programm zur Anpassung zweier überlagernder Lorentzlinien	140
A.4	Flußdiagramme für Unterprogramme	143
A.4.1	1.Lösung eines Gleichungssystems 3. Grades mit "regula-falsi"-Iteration	143
A.4.2	Subtraktion einer angepaßten Linie aus dem Spektrum (DIFF)	144
A.5	Meßwertetabellen	146
A.5.1	Standardsubstanzen	148
A.5.2	Chlormethane	150
A.5.3	n-Alkane	151
A.5.4	Cycloalkane	155
A.5.5	Gemische	156
A.5.5.1	Aceton-Cyclohexan	157
A.5.5.2	Tetramethylsilan-Cyclohexan	158

1. Einleitung

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie hat im letzten Jahrzehnt insbesondere durch den Einsatz von Rechnern zur Spektrometersteuerung und Spektrenauswertung einen großen Aufschwung erfahren. Die Messung von Kernen mit geringer natürlicher Häufigkeit wie z.B. ^{13}C oder ^{15}N wurde dadurch erst ermöglicht, und heute sind nahezu alle Elemente des Periodensystems mit der NMR-Spektroskopie zugänglich. Entscheidend dazu beigetragen hat die Entwicklung der Pulsspektroskopie, die heute die ältere Sweep-Methode verdrängt hat und routinemäßig zur Messung von NMR-Spektren im Labor verwendet wird.
Im Zuge der Verbesserung der Spektrometer und der Rechner wurden Einblicke in die Chemie und Physik ermöglicht, die früher für gänzlich unmöglich gehalten wurden. Beispiele hierfür sind in jüngster Zeit die Entwicklung der 2-D-NMR-Spektroskopie und des NMR-Imaging, die in andere Gebiete, wie z.B. die Medizin, hinüberreichen und dort ganz neue Aspekte eröffnen.

Ein seit frühesten Anfängen der NMR-Spektroskopie bekannter Effekt ist die Temperaturabhängigkeit der Lage der Signale im Spektrum, der jedoch wegen seiner Kleinheit nur schwer quantitativ erfaßt werden konnte und deshalb für eingehendere Betrachtungen keinen Anhaltspunkt bot. Mit Verbesserung der Auflösung und besonders seit der Einführung der Pulsspektroskopie ist die Temperaturabhängigkeit von chemischen Verschiebungen leicht meßbar und wird vielfach zur Bestimmung von konformativen Vorgängen im Molekül sowie zur Temperaturbestimmung der Probe verwendet.

Ein altes und auch heute noch aktuelles Problem ist die Frage nach den Grundlagen dieser Temperatureffekte. Eine entscheidende Schwierigkeit für die Beantwortung dieser Frage rührt daraus, daß die Bestimmbarkeit von Temperaturabhängigkeiten nur in einem relativen System möglich ist, da die Messung

gewöhnlich gegen einen Standard oder eine Referenz= substanz erfolgt, deren Temperaturabhängigkeit nicht eliminiert werden kann und deshalb in die Temperatur= abhängigkeit der betrachteten Substanz mit eingeht.

Die vorliegende Arbeit beschreibt einen Weg zur Lösung dieses meßtechnischen Problems. Sie soll ein Beitrag zur Beantwortung der Frage nach den Ursachen von Temperatureffekten - insbesondere in der ^{13}C-Spektros= kopie - sein.
Es wird die Entwicklung eines Meßverfahrens zur Absolut= bestimmung der Temperaturabhängigkeit von ^{13}C-chemischen Verschiebungen beschrieben und die Deutung der mit diesem Verfahren erhaltenen Meßergebnisse versucht.

2. Ausgangsposition der Arbeit

2.1 Literaturübersicht

Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von chemischen Verschiebungen ist in der kernmagnetischen Resonanz=spektroskopie ein neuerdings häufig angewendetes Verfahren, um Informationen über intra- und intermolekulare Vorgänge im Molekül zu erhalten. Sie ist eine gängige Methode zur Ermittlung von thermodynamischen Parametern wie Aktivie=rungsenergien und -enthalpien durch Messungen von Koales=zenztemperaturen. Arbeiten von Anet und Kozerski (16), Lunazzi und Mitarbeitern (22), Schneider und Mitarbeitern (35) sowie Fabre (53) sind Beispiele hierfür. Die Erfassung von dynamischen Effekten in Reaktionsabläufen durch Messung der Signaländerungen beim Auftreten von Zwischenprodukten und Änderungen der Probenzusammensetzung ist durch Tempe=raturabhängigkeitsmessungen möglich, wie Oth und Mitarbei=ter (15), Anet (17), Höfner und Binsch (44), Schneider und Keller (47) sowie Henrichs und Peterson (54) beschreiben.
In Arbeiten von Levy (14), Vidrine und Peterson (18), Kaplan (19), Bornais und Brownstein (21) sowie von Schneider und Mitarbeitern (38) wird die Temperaturabhängigkeit von NMR-Spektren zur Bestimmung der exakten Temperatur einer Probe, wie sie z.B. bei Relaxationszeitmessungen zwingend erforderlich ist, herangezogen. Diese Art der Temperaturbestimmung in der Probe durch sogenannte "Shift-Thermometer", wie z.B. auch von Combrisson (49) beschrieben, ist häufig die einzig mögliche Methode, um exakte Angaben für die Temperatur der Meßsubstanz zu erhalten.

2.1.1 Theorie der chemischen Verschiebung

Einige grundlegende Arbeiten über die Theorie der chemischen Verschiebung sind von Karplus, Pople und Stevens veröffent=licht worden (56-63). Besonders sei an dieser Stelle auf den Review-Artikel von Martin und Mitarbeitern hinge=wiesen (55).

Pople (58) geht in seinen Arbeiten von der Tatsache aus, daß sich die Abschirmung σ_A eines Kernes A in einem Molekül durch die Summierung über alle intra- und intermolekularen Beiträge ergibt:

$$\sigma^A = \sigma^{AA}_{dia} + \sigma^{AA}_{para} + \sum_{A \neq B} \sigma^{BA} + \sigma^{A}_{deloc} + \sigma^{A}_{solv} \qquad (2.1)$$

σ^{AA}_{dia} entspricht den Beiträgen der Elektronen am Kern A, die frei in symmetrisch sphärischen s-Orbitalen kreisen.

σ^{AA}_{para} ist ein lokaler Korrekturterm, der die nicht-sphärische Elektronenverteilung der p-Orbitale um den Kern A berücksichtigt.

$\sum_{A \neq B} \sigma^{BA}$ steht für die Summe der Beiträge von interatomaren Strömen, die in allen Atomen B≠A induziert werden und mit ihrer magnetischen Anisotropie verknüpft sind.

σ^{A}_{deloc} ist ein interatomarer Beitrag, der für acyclische Moleküle verschwindet. Er entspricht dem Ring-stromeffekt in aromatischen Molekülen.

σ^{A}_{solv} repräsentiert alle Beiträge des Lösungsmittels auf den Kern A, also intermolekulare Wechsel-wirkungen.

Faßt man die letzten drei Glieder der Gl. (2.1) als einen Summenterm σ' der interatomaren Wechselwirkungen zusammen, so erhält man:

$$\sigma^A = \sigma^{AA}_{dia} + \sigma^{AA}_{para} + \sigma' \qquad (2.2)$$

Die Beiträge zur chemischen Verschiebung lassen sich so auf drei Hauptterme beschränken:

1.) den sogenannten diamagnetischen Lamb-Term σ^{AA}_{dia}, der die gleichförmige Kreisbewegung der Elektronen beschreibt.
2.) den paramagnetischen Term σ^{AA}_{para}, der das Mischen von Grund- und angeregten Zuständen durch das angelegte Magnetfeld beschreibt.
3.) den interatomaren Term σ', der den Effekt der Bewegung aller anderen Atome beschreibt, die nicht näher lokalisiert werden können.

Der Wert für σ^{AA}_{dia} ist gegeben durch (57):

$$\sigma^{AA}_{dia} = \frac{e^2}{3 \cdot m \cdot c^2} \sum_i \left\langle r_i^{-1} \right\rangle \qquad (2.3)$$

wobei $\left\langle r_i^{-1} \right\rangle$ der mittlere inverse Abstand des Elektrons i vom Kern ist. Die Summierung muß über alle Elektronen an diesem Kern erfolgen. Dies gibt einen linearen Zusammenhang zwischen Elektronendichte und chemischer Verschiebung.

Beim Kohlenstoffatom ergeben Berechnungen über Slater-Atomorbitale ein Anwachsen der Abschirmung von 14 ppm pro 2p-Elektron (57). Dies entspricht nur etwa 10 % des beobachteten Effekts.
Ebenso ist der Effekt σ' der Bewegung der anderen Atome nur sehr klein und macht nicht mehr als 1-2 ppm aus (56,57).
Der Hauptbeitrag der chemischen Verschiebung bei ^{13}C-Kernen wird also durch den paramagnetischen Term σ^{AA}_{para} beschrieben.
Zur Berechnung dieses Terms wird die LCAO-Methode angewendet: jedes Molekülorbital Ψ_i wird ausgedrückt als Linearkombinationen (Koeff: c_{ij}) der Valenzorbitale Φ_j:

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \Phi_j \qquad (2.4)$$

Φ_u enthält für Kohlenstoff ein 2s- und drei 2p-Orbitale. Befindet sich das Molekül in einem Magnetfeld, so ändern sich die Koeffizienten c_{ij} um einen Betrag, der durch die Störungstheorie berechnet werden kann. Es ergibt sich so schließlich:

$$\sigma^{AA}_{para} = \frac{1}{3}\left(\sigma^{AA}_{XX} + \sigma^{AA}_{YY} + \sigma^{AA}_{ZZ}\right) \qquad (2.5)$$

wobei

$$\sigma^{AA}_{ZZ} = \underbrace{-\frac{2 \cdot e^2 \cdot \hbar^2}{m^2 \cdot c^2}}_{I} \underbrace{\langle r^{-3} \rangle_{2p}}_{II} \underbrace{\sum_{i}^{occ.} \sum_{j}^{unocc.} \Big\} (E_j - E_i)^{-1}}_{III} \Big[c_{ix_A} c_{jy_A} - c_{iy_A} c_{jx_A} \Big] \underbrace{\sum_{B} \Big[c_{ix_B} c_{jy_B} - c_{iy_B} c_{jx_B} \Big]}_{IV} \Big\} \qquad (2.6)$$

mit entsprechenden Ausdrücken für die anderen Komponenten. (I) ist eine Konstante mit negativem Vorzeichen (paramagnetischer Effekt - Tieffeldverschiebung), (II) repräsentiert einen mittleren Abstand r_i^{-3} der 2p-Elektronen vom Kern. (III) beschreibt die elektronische Anregungsenergie des Moleküls für die Energieänderung beim Kernresonanzübergang von besetzten (occ.) nach unbesetzten (unocc.) Energieniveaus.
Schließlich beschreibt (IV) $2p_x 2p_y 2p_z$-Atomorbitalkoeffizienten für das A- oder das B-Atom in der Entwicklung von Molekülorbitalen.

Karplus und Das (59) vereinfachen Gl.(2.5) durch Einführen eines semiempirischen Termes $(\Delta E)^{-1}$ für die Differenz $(E_j - E_i)^{-1}$ und nennen ihn die mittlere elektronische Anregungsenergie des Moleküls. Unter der Annahme

$$\sum_{i}^{occ.} c_{\mu_i} \cdot c_{\nu_i} + \sum_{j}^{unocc.} c_{\mu_j} \cdot c_{\nu_j} = \delta_{\mu\nu} \qquad (2.7)$$

verändern sich Gleichungen (2.5) und (2.6) zu:

$$\sigma^{AA}_{para} = - \frac{e^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot m^2 \cdot c^2} (\Delta E)^{-1} \left\langle r^{-3} \right\rangle_{2p} \sum_{B} q_{AB} \qquad (2.8)$$

mit

$$q_{AB} = \frac{4}{3} \delta_{AB} (p_{x_A x_B} + p_{y_A y_B} + p_{z_A z_B})$$

$$- \frac{2}{3} (p_{y_A y_B} \cdot p_{z_A z_B} + p_{z_A z_B} \cdot p_{x_A x_B} + p_{x_A x_B} \cdot p_{y_A y_B})$$

$$+ \frac{2}{3} (p_{y_A z_B} \cdot p_{z_A y_B} + p_{z_A x_B} \cdot p_{x_A z_B} + p_{x_A y_B} \cdot p_{y_A x_B})$$

wobei $P_{\mu\nu} = 2 \cdot \sum_{i}^{occ.} c_{\mu_i} c_{\nu_i}$ ist.

Die Karplus-Pople Gleichung kann so geschrieben werden (57):

$$\sigma^{AA}_{para} = - \frac{e^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot m^2 \cdot c^2} (\Delta E)^{-1} \left\langle r^{-3} \right\rangle_{2p} \left(q_{AA} + \sum_{A \neq B} q_{AB} \right) \qquad (2.9)$$

Man kann Gleichung (2.9) für verschiedene Spezialfälle umformulieren und erhält so z.B. die Karplus-Das-Gleichung (59), bei der der Effekt des Nachbaratoms B vernachlässigt ist:

$$\sigma^{AA}_{para} = - \frac{e^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot m^2 \cdot c^2} (\Delta E)^{-1} \left\langle r^{-3} \right\rangle_{2p} \left[(p_{x_A x_A} + p_{y_A y_A} \right.$$

$$+ p_{z_A z_A}) - \frac{1}{2} (p_{x_A x_A} \cdot p_{y_A y_A} + p_{y_A y_A} \cdot p_{z_A z_A} \qquad (2.10)$$

$$\left. + p_{z_A z_A} \cdot p_{x_A x_A}) + \frac{1}{2} (p^2_{x_A y_A} + p^2_{y_A z_A} + p^2_{z_A x_A}) \right]$$

Wie Karplus und Pople (57) weiter beschreiben, läßt sich der paramagnetische Term zur Berechnung der chemischen Verschiebung bei Kohlenstoffatomen in konjugierten Molekülen, also unter Berücksichtigung von π-Bindungscharakter und sp^2-Hybridisierung am Kohlenstoff sowie unter Einbeziehung eines gewissen ionischen Charakters empirisch beschreiben durch:

$$\sigma^{AA}_{para} = -\frac{e^2 \cdot h^2}{48 a_o^3 m^2 c^2} (\Delta E)^{-1} \left[3.25 - 0.35(\rho_a - 1)\right]^3 \left[2 + \frac{4}{9}(\sqrt{3} - F_A)\right] \qquad (2.11)$$

mit a_o = Bohrscher Kernradius
F_A = freier Valenzindex (erhältlich z.B. aus (78))
ρ_a = π-Elektronendichte

Die Folgerungen aus Gl.(2.11) sind von mehrfacher Bedeutung:

1.) Die Temperatur tritt direkt in der Theorie zur chemischen Verschiebung nicht auf.
2.) Die paramagnetische chemische Verschiebung ist umgekehrt proportional dem Kernabstand, d.h. kleiner werdender Kernabstand verursacht größere paramagnetische Verschiebung.
3.) Die paramagnetische chemische Verschiebung ist direkt proportional der π-Elektronendichte, d.h. je mehr π-Anteil in der Bindung vorhanden ist, desto größer ist die paramagnetische chemische Verschiebung.
4.) Die chemische Verschiebung ist umgekehrt proportional einer mittleren elektronischen Anregungsenergie ΔE. Dieser semiempirische Wert ist das größte Problem bei der Berechnung von chemischen Verschiebungen. In (55) sind für einige Substanzklassen die gängigsten Werte für ΔE angegeben, so beträgt z.B. dieser Wert für Alkane ungefähr 10 eV und er liegt

auch für andere Substanzklassen in diesem Größenbereich. Wichtig zu sagen ist, daß diese Werte nur Erfahrungswerte und nicht direkt bestimmbar sind. So kann man z.B. durch Vergleich mit Methoden der optischen Spektroskopie, wie UV- oder IR-Spektroskopie ungefähre Werte angeben, die die berechenbaren Verhältnisse in der NMR-Spektroskopie in etwa wiedergeben. Für nähere Einzelheiten sei hier auf den Artikel von Martin und Mitarbeitern hingewiesen (55).

Der Wert für ΔE ist ebenso wie der für den Kernabstand a_0 direkt von der Temperatur abhängig, und hiermit erklärt sich indirekt der Einfluß der Temperatur auf die chemische Verschiebung, d.h. je kleiner zum Beispiel ΔE durch Temperatureinfluß wird, desto größer wird die paramagnetische Verschiebung.
Karplus und Pople haben durch Berechnung gezeigt (57), daß die Polarität einer Bindung am Kohlenstoff direkt proportional der paramagnetischen chemischen Verschiebung ist.
In einer Arbeit von Ando und Nishioka (32) wird die Berechnung der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffe in n-Butan entsprechend der Gleichung (2.2) durchgeführt. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß der beobachtete Temperatureffekt sich nicht auf eine Betrachtung entsprechend der Pople-Theorie (Gl.(2.2)) zurückführen läßt. Vielmehr muß die unterschiedliche Besetzung von Rotationsniveaus und daraus folgend eine Energiedifferenz ΔE_g zwischen trans- und gauche-Rotationsniveaus zusätzlich zur mittleren Anregungsenergie ΔE berücksichtigt werden. Die dann noch auftretenden Unterschiede zwischen der Theorie und der praktischen Messung sind in der ungenauen Abschätzung des Wertes für ΔE bedingt.

2.1.2 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von chemischen Verschiebungen

Das Problem bei der Messung von Temperaturabhängigkeiten liegt darin, daß man das Spektrum einer bestimmten Substanz zusammen mit einer Locksubstanz gegen einen Standard mißt, wobei sowohl die Locksubstanz als auch der Standard selbst temperaturabhängig sind. Die Lock=substanz ist notwendig zur Feldstabilisierung - man ver=wendet hier in der Regel fluorierte oder deuterierte Substanzen wie z.B. Hexafluorbenzol oder Hexadeutero=benzol -,der Standard zur Eichung der Skala der chemischen Verschiebung, um vergleichbare Verschiebungswerte zu erhalten. Hier ist die gebräuchlichste Referenzsubstanz Tetramethylsilan (TMS). Der Standard und die Locksubstanz werden normalerweise zur Probensubstanz hinzugegeben oder in einer abgeschmolzenen Kapillare in das Proben=röhrchen mit der zu untersuchenden Substanz eingeführt. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Unter=suchungsprobe auf verschiedene Temperaturen gebracht und die jeweilige Signallage bestimmt.
Wenn es auch möglich ist, auf eine Skaleneichung durch eine Substanz wie TMS zu verzichten, so ist jedoch die Verwendung einer Locksubstanz zur Feldstabilisierung zwingend erforderlich.

Man erhält deshalb bei Temperaturabhängigkeitsmessungen an einer Substanz Ergebnisse, die nicht nur die Temperaturabhängigkeit der Substanz, sondern auch des Standards bzw. der Locksubstanz enthalten. Die gesuchten Effekte für die untersuchte Substanz kann man erhalten durch Elimination der Effekte des oder der Standard=substanz(en) sowie der Locksubstanz aus den gemessenen Werten.Dies ist aber nur recht schwer durchführbar, da man für die Standardsubstanzen die Temperaturabhängigkeiten auch nur durch Messung gegen einen anderen Standard (in der Regel ein anderes Lockmittel) erhalten kann, wobei die gleiche Schwierigkeit der Relativmessung auftritt.

Nahezu alle Autoren geben daher Werte für die Temperaturabhängigkeit relativ an, d.h. durch Verschiebungsdifferenzen zweier im Spektrum auftretender Linien (vgl. 11,40), oder durch Bezugnahme auf einige Substanzen in einigen wenigen Literaturstellen, für die eine absolute Temperaturabhängigkeit angegeben ist:
So messen Litchman und McLaughlin (33) die Temperaturabhängigkeit der zu untersuchenden Substanz in abgeschmolzenen 10 mm ^{13}C-NMR-Röhrchen, die in 12 mm Röhrchen mit D_2O als Lockmittel und Referenzsubstanz stehen. Die Elimination der D_2O-Temperaturabhängigkeit aus den Rohdaten wird durch indirekte Bestimmung über die als bekannt vorausgesetzte Temperaturabhängigkeit des ^1H-Shiftes in H_2O durchgeführt.

Jameson und Mitarbeiter (24) geben ^{129}Xe als absoluten Standard an und bestimmen die Temperaturabhängigkeit einiger Referenzkerne gegen diesen Standard, so z.B. die absolute Temperaturabhängigkeit von ^1H in TMS, ^{19}F in $CFCl_3$ und ^{19}F in Hexafluorbenzol.

Aus diesen Autoren folgernd geben Schneider und Mitarbeiter (38) die absolute Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von TMS mit $12 \cdot 10^{-3} ppm \cdot K^{-1}$ an, und zwar erhalten sie eine Tieffeldverschiebung des TMS-Signales mit steigender Temperatur. Einige Autoren beziehen sich dann bei ihren Messungen auf die von Schneider angegebenen Ergebnisse, so z.B. Jackowski und Raynes (8), Freitag (35), Freitag und Hoppen (36) und Hoppen (37).

Generell läßt sich sagen, daß Temperaturabhängigkeiten von chemischen Verschiebungen in der Mehrzahl der Fälle nur relativ angegeben sind, d.h. als Verschiebungsdifferenzen zweier im Spektrum auftretender Signale, während gerade in den letzten fünf Jahren hauptsächlich durch die Arbeiten von Jameson (24-30), Schneider (34-38) und Jackowski und Raynes (5,6,8) einige Versuche der absoluten Bestimmung von Temperaturabhängigkeiten gemacht worden sind.

2.1.3 Absolutbestimmung der Temperaturabhängigkeit von chemischen Verschiebungen

Theorie und Praxis sind bezüglich der Temperaturabhängigkeiten von chemischen Verschiebungen nicht leicht miteinander zu korrelieren. Dies liegt zum einen daran, daß die Temperatur - wie gesehen - in der Theorie zur chemischen Verschiebung nur eine untergeordnete Rolle spielt, zum anderen daran, daß es sehr schwierig ist, Temperaturabhängigkeiten auf einem absoluten Level zu erhalten.

Jameson und Mitarbeiter (24) haben als eine der ersten eine Methode entwickelt, die absolute Temperaturabhängigkeit von chemischen Verschiebungen zu messen. Sie geben ^{129}Xe als einen Standard zur Messung solcher Werte an. Das Xe-Atom hat keine Vibrations- oder Rotationsfreiheitsgrade und keine tiefliegenden elektronischen Zustände. Deshalb ist im Gas als einzige Quelle der Temperaturabhängigkeit von NMR-Spektren nur die interatomare Wechselwirkung von Xe-Atomen miteinander denkbar.
Die Xe-Resonanzfrequenz wird mit (auf eine Referenzsubstanz) gelocktem Feld bei verschiedenen Temperaturen für Proben bekannter Dichte gemessen. Die Daten können dann auf Dichte Null für Xe bei jeder Temperatur extrapoliert werden. Da das isolierte Xe-Atom keine Temperaturabhängigkeit besitzt, ist jede auftretende Temperaturabhängigkeit der ^{129}Xe-Frequenz bei Dichte Null durch die Temperaturabhängigkeit des Lockmittels selbst bedingt, und man erhält die absolute Temperaturabhängigkeit des Lockmittels.
Jameson und Mitarbeiter bestimmen somit durch Verwendung verschiedener Substanzen als Lockmittel, wobei auf verschiedene Linien dieser Substanzen eingelockt werden konnte, als erste absolut die Temperaturabhängigkeit einiger chemischer Verschiebungen, so z.B. ^{1}H von

Tetramethylsilan, ^{19}F von Hexafluorbenzol oder ^{19}F von $CFCl_3$.

Schneider und Mitarbeiter (38) bestimmen 1975 aufbauend auf diesen Arbeiten von Jameson die Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von Tetramethylsilan absolut. Sie messen dabei die Resonanzfrequenz des ^{13}C-Signals von TMS gegen Hexafluorbenzol als internem ^{19}F-Lock, wobei sich das TMS in einem 5 mm-Rohr befindet, das in ein 10 mm-Rohr mit Hexafluorbenzol eingebracht ist.
Durch die bekannte absolute Temperaturabhängigkeit von Hexafluorbenzol, wie sie von Jameson gegen ^{129}Xe angegeben wurde, rechnen die Autoren auf die absolute Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von Tetramethylsilan zurück. Sie erhalten als Ergebnis im Temperaturbereich von 270 bis 350 K einen merkwürdigen, halbkreisförmigen Verlauf für die chemische Verschiebung mit einem Maximum bei etwa 310 K. Für den Temperaturbereich von 270 bis 300 K nähern Schneider und Mitarbeiter diesen Verlauf durch eine Gerade an mit einer Steigung von $1.2 \cdot 10^{-2} ppm \cdot K^{-1}$, wobei das Signal von TMS bei steigender Temperatur eine Tieffeldverschiebung erfährt.

In einer Arbeit aus dem Jahre 1980 beschreiben Jackowski und Raynes (5) dagegen einen Koeffizienten für die absolute chemische Verschiebung des TMS von $-9.9 \cdot 10^{-3} ppm \cdot K^{-1}$, d.h. einen - im Absolutwert etwa gleich großen - gegenteiligen Effekt einer Hochfeldverschiebung bei steigender Temperatur. Sie geben den Wert als aus einer privaten Mitteilung von Jameson erhalten an, nähere Angaben zur Meßmethode sind nicht vorhanden.

In einer Reihe von Arbeiten von Schneider (34,35,36, 37,47), Cheng und Bovey (40) sowie deHaan und Mitarbeitern (38) sind ausgehend von den TMS-Werten für die Temperaturabhängigkeit von Schneider eine Reihe von Temperaturabhängigkeiten für eine Anzahl von Substanzen, hauptsächlich Alkane und Alkohole, absolut bestimmt worden. Die Größenordnung der Effekte liegt im Bereich von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ bis $20 \cdot 10^{-3}$ ppm$\cdot$K^{-1}, allerdings widersprechen sich die Aussagen teilweise im Vorzeichen des Effektes.
Korrelationen der beobachteten Temperaturabhängigkeiten mit strukturellen Gegebenheiten sind nur auf einem sehr qualitativen Niveau angegeben, tiefer ins Detail gehende Betrachtungen in dieser Richtung sind bisher nicht gemacht worden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß über die absolute Messung von Temperaturabhängigkeiten sowohl bei ^{13}C als auch bei anderen Kernen keine eindeutigen Aussagen möglich sind. Erst in den letzten 5 bis 7 Jahren sind in einigen wenigen Arbeitsgruppen eingehendere Versuche gemacht worden, diese Effekte zu messen und zu erklären.
Dies liegt zum einen an der Kleinheit der Effekte, zum anderen an den apparativen Schwierigkeiten der Messung. Es sind - wie gesehen - relativ aufwendige Versuchsanordnungen und langwierige Messungen notwendig, um in vertretbarer Zeit zu vernünftigen Ergebnissen zu gelangen. Die Arbeiten auf diesem Gebiet zeigen jedoch, daß man mit Absolutmessungen der Temperaturabhängigkeiten von ^{13}C-chemischen Verschiebungen interessante Effekte beobachtet, die mit anderen Meßmethoden nur sehr schwer zugänglich sind. Insbesondere Bindungsverhältnisse und strukturelle Gegebenheiten lassen sich mit diesen Werten studieren, die in ihrer Größenordnung zu klein sind, um mit anderen Methoden erfaßt werden zu können. Im nächsten Abschnitt sind einige Ergebnisse hierzu zusammengestellt.

2.1.4 Anwendungen

Schneider und Freitag (34) beschreiben die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Kohlenstoffe bei Substanzen, wie z.B. langkettigen Alkanen, die in verschiedenen Konformationen existieren können. Sie finden etwa lineare Tieffeldverschiebungen für die Temperatureffekte bei Kohlenstoffatomen, die keinen Rotationsgleichgewichten unterliegen, aber z.B. einen markanten Hochfeldshift für Kohlenstoffe, die einem trans/gauche-Gleichgewicht unterliegen. Sie erklären dies mit einer stärkeren Besetzung der gauche-Konformation bei höheren Temperaturen und daraus folgernd mit einer höheren Abschirmung für Kohlenstoffe, die von einer antiperiplanaren zu einer synklinalen Position übergehen.
Die Autoren geben ein Verfahren an, das entsprechende Gleichgewicht zwischen trans- und gauche-Konformationen aus den Daten für die Temperaturabhängigkeiten der ^{13}C-chemischen Verschiebungen zu bestimmen. Entsprechend den unterschiedlichen Abhängigkeiten der einzelnen Molekülteile von der Temperatur in Bezug auf die ^{13}C-chemische Verschiebung (linearer Tieffeldshift - nichtlinearer Hochfeldshift) erwähnen die Autoren die Möglichkeit der Untersuchung von beweglichen Molekülteilen im Gesamtmolekül durch solche Temperaturmessungen.

Auch Cheng und Bovey (40) beschreiben aufbauend auf den Arbeiten von Schneider ihre Messungen und Berechnungen zur Bestimmung der Konformationsgleichgewichte mittels Temperaturabhängigkeitsmessungen der ^{13}C-chemischen Verschiebung. Sie erwähnen entsprechend den Arbeiten von Schneider (34) die Zuordnung von Resonanzsignalen mit solchen Messungen, stellen jedoch im Gegensatz dazu heraus, daß die bisherigen Erklärungen die tatsächlichen Effekte nur unzureichend beschreiben.

In einem Artikel von Schneider und Mitarbeitern (35) wird zusammenfassend über die Verwendung von Temperatur=messungen zur Bestimmung von Konformationsgleich=gewichten referiert. In dieser Arbeit werden die Vor- und Nachteile sowie die Grenzen dieser Bestimmungs=methode aufgeführt.

Lincoln und Wray (51) bestimmen durch qualitative Temperaturvergleiche einige Zuordnungen in ^{13}C-Spektren von Porphyrinen.
Henrichs und Peterson (54) beschreiben ihre temperatur=abhängigen Messungen zur Ermittlung des Gleichgewichtes von Umlagerungen bei Substanzen mit positiv geladenen Halogenionen (Haloniumionumlagerungen).
DeHaan und Mitarbeiter (39) beschreiben ihre Unter=suchungen über die Systematik der Temperaturabhängig=keiten bei Alkanen und bei in 2-Stellung verzweigten Alkenen. Sie versuchen Zusammenhänge zwischen Molekül=geometrie und Temperatureffekten aufzuzeigen.

Zusammengefaßt läßt sich sagen, daß ein Hauptanwendungs=gebiet von absoluten Temperaturabhängigkeitsmessungen in der ^{13}C-Kernresonanz die Ermittlung von Konformeren=gleichgewichten ist. Eine andere wichtige Anwendung ist die Zuordnung von ^{13}C-Resonanzsignalen über ihre Temperaturabhängigkeit. Je nach Lage des betreffenden Kerns im Molekül ergibt sich eine lineare oder nicht=lineare Abhängigkeit, die eine Zuordnung möglich macht.

2.2 Aufgabenstellung

Ausgehend von den in der Literatur erschienenen Arbeiten sollte eine Meßanordnung entwickelt werden, die eine Absolutmessung der Temperaturabhängigkeit von chemischen Verschiebungen auf direktem Wege möglich macht, ohne auf aufwendige Korrekturmessungen z.B. gegen andere Kerne ausweichen zu müssen.

Es sollten die in der Literatur beschriebenen Größen der Temperaturabhängigkeit für die wichtigsten NMR-Standards, die mit den erwähnten aufwendigen und daher mehr oder weniger fehlerhaften Verfahren erhalten wurden, auf ihre Richtigkeit überprüft werden. Insbesondere ist ein verläßlicher Wert für Tetramethylsilan als wichtigste Referenzsubstanz in der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie dringend notwendig.

Es sollte untersucht werden, ob und wie bei den in der Praxis gewöhnlich angewandten Verfahren des internen Locks, d.h. Mischen der zu untersuchenden Probensubstanz mit dem Lockmittel und oder der Referenzsubstanz, Abweichungen im Temperaturverhalten der zu untersuchenden Substanz gegen die Reinsubstanz, d.h. der unvermischten Substanz auftreten.

Ferner sollte - wenn möglich - eine Substanz mit einer möglichst kleinen absoluten Temperaturabhängigkeit ihrer ^{13}C-chemischen Verschiebung gefunden werden, die auch bei relativen Temperaturmessungen temperaturunabhängige Signale gibt und somit als interner Temperaturstandard genutzt werden kann.

Die Untersuchung der absoluten Temperaturabhängigkeiten von homologen Reihen und etwaiger auftretender systematischer Effekte war ebenfalls ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit. Es sollten daraus folgernd Interpretationen der beobachteten Effekte mit strukturellen Gegebenheiten versucht werden.

3. Meßapparatur und Meßverfahren zur Absolutbestimmung der Temperaturabhängigkeit von ^{13}C-NMR-Spektren

Zur direkten Absolutmessung von Temperaturabhängigkeiten der chemischen Verschiebung sind die herkömmlichen, von den Spektrometerherstellern angebotenen Probenkopfanordnungen nicht zu verwenden. Hier sind nämlich Stabilisierungs- und Meßsubstanz vermischt, bzw. befinden sich am gleichen Ort - aber getrennt voneinander - im Probenkopf (z.B. externer Lock durch Kapillare mit der Stabilisierungssubstanz im Probenröhrchen) und werden gemeinsam temperiert, wobei die Temperaturverschiebung des Signals der Locksubstanz nicht eliminiert werden kann. Es werden daher nur relative Temperaturabhängigkeiten als Ergebnis erhalten.
Vorraussetzung für die Absolutmessung von Temperaturabhängigkeiten ist die Möglichkeit, die zu untersuchende Substanz und das Stabilisierungsmittel getrennt temperieren zu können. Bei der Messung ist die Stabilisierungssubstanz, z.B. Deuterobenzol oder Deuteriumoxid, auf einer bestimmten Temperatur zu halten und die chemische Verschiebung der zu untersuchenden Substanz bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen.

Nur eine solche Messung kann als Absolutmessung bezeichnet werden. Durch Verfahren, wie z.B. das von Jameson (siehe Abschn. 2.1.2), mit Messungen bei verschiedenen Dichten und Extrapolation auf Dichte Null gegen ^{129}Xe als Stabilisierungskern, sind nur indirekt absolute Temperaturshifts meßbar, deren Richtigkeit durch mehr oder weniger exakte Annahmen gegeben und beeinflußbar ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Meßzellen konstruiert, die auf bekannten, kommerziell erhältlichen Grundkonzepten beruhen, jedoch in mehreren entscheidenden Konstruktionsmerkmalen verändert

wurden. Die beiden entwickelten Alternativen zur gängigen Meßzelle werden im Folgenden als

a) Schlauchwendelmeßzelle und
b) Zylindermantelmeßzelle

bezeichnet. In ihnen wurde die Trennung von Stabilisierungs- und Meßsubstanz sowie deren getrennte Temperierbarkeit realisiert.

3.1. Schlauchwendelmeßzelle

3.1.1. Aufbau

Bei der Entwicklung einer geeigneten Meßapparatur wurde auf eine von Dietrich, Fröhlich und Bergmann (79) beschriebene Meßanordnung zurückgegriffen. Die Meßzelle ist ein mit Flüssigkeit temperierbarer ^{13}C-Probenkopf, der aus einer kommerziellen Apparatur + weiterentwickelt wurde:
Eine Temperierflüssigkeit, z.B. Wasser oder Methanol, strömt von unten in die Meßzelle hinein. Diese besteht aus einem modifizierten Glaskörper, der im unveränderten Aluminiummantel der kommerziellen Probenkopfanordnung befestigt ist. Die Temperierflüssigkeit strömt an dem Probenrohr, das in einem KPG-Rohr gelagert ist, vorbei und wird vor Verlassen der Meßzelle am oberen Ausgang tangential (durch eingearbeitete Düsen) auf eine auf das abgeschmolzene NMR-Rohr aufgesetzte Teflon-Turbine geleitet, die das Probenrohr dadurch in Rotation versetzt. (Abb. 3.1)
Diese Meßzelle wurde im Bereich der Hochfrequenzspulen G modifiziert, und zwar wurde auf die F1-Spule eine Wendel aus Silikonschlauch ($Ø_i$ 1,5 mm) gewickelt (4 Windungen) mit Zu- und Abführung durch Bohrungen im Aluminiumkörper der Meßzelle (Abb. 3.2).

+ ^{13}C-Probenkopf für Spektrometer WH-90, Firma Bruker Analysen- und Meßtechnik GmbH, Karlsruhe

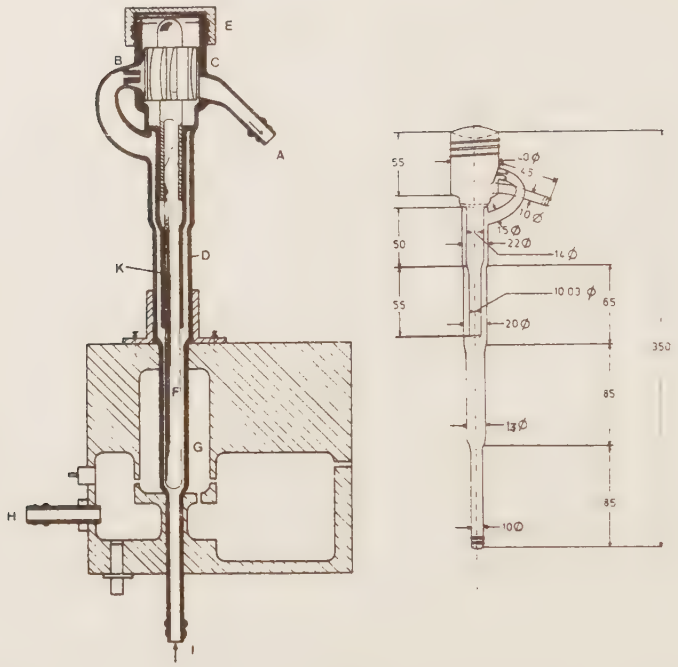


Abb. 3.1 : Probenkopfkonstruktion nach (79): A Auslauf, B Glasdüse, C Teflonturbine, D Glasinsert, E Schraubverschluß, F Probenrohr, G Hf-Spulenraum (F1-Spule, Entkopplerspule), H Luftkühlung für Elektronik, I Temperiermitteleinlauf, K KPG-Führungsrohr für Probe

Durch diese Wendel wird während der Messung des ^{13}C-Signals der zu untersuchenden Probe das Stabilisierungsmittel D_2O gepumpt, das außerhalb der Meßzelle in einem Thermostaten auf konstante Temperatur (25.0°C) eingeregelt wird. Die Messung der Reinsubstanz, die keinen Zusatz von Lock- oder Standardsubstanz (wie z.B. TMS) erfordert, erfolgt unter getrennter Temperierung mittels der strömenden Temperierflüssigkeit (H_2O, CH_3OH).

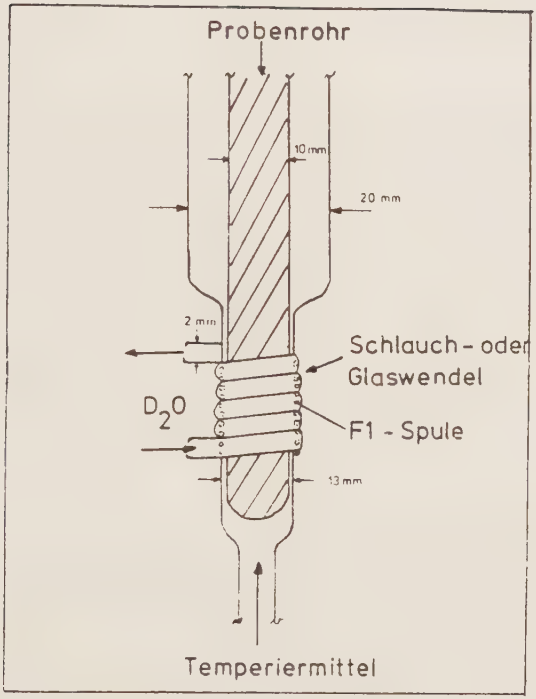


Abb. 3.2 : Schlauchwendel-Meßzelle im Spulenraum S

Beim Einlocken des Magnetfeldes mit der außen um die Hf-Spule herumgeleiteten externen Stabilisierungssubstanz zeigte sich ein für Präzisionsmessungen der Temperaturabhängigkeit ausreichender Stabilisierungseffekt (siehe Abschn. 3.1.3 bzw. 3.3).

Durch die konzentrische Anordnung der Stabilisierungssubstanz durch eine kreisförmige Wendel ergibt sich eine Quasirotation der Locksubstanz, durch die der Effekt der rotierenden Anordnung bei interner Feldstabilisierung hinreichend gut simuliert werden kann, d.h. eine Mittelung

der Magnetfeldinhomogenität und sich daraus ergebende Auflösungsverbesserung.

Die Temperatur der Locksubstanz wurde im Auslauf des Silikonschlauches durch einen in den Flüssigkeits=kreislauf eingesetzten Pt-100 Meßfühler bestimmt. Die Temperierung erfolgte in einem Thermostaten mit variabler Pumpleistung, durch den eine Variation der Strömungsgeschwindigkeit des D_2O ermöglicht war. Die Temperatur des die Probe temperierenden Mediums (H_2O oder CH_3OH) wurde ebenfalls durch einen Pt-100 Fühler im Auslauf der Meßzelle bestimmt. Hinsichtlich näherer Einzelheiten bezüglich der Probentemperierung sei auf die Originalliteratur (79) verwiesen.

3.1.2. Meßtechnische Parameter

Eine entscheidende Größe für die Güte einer Meßzelle ist die Form und die Intensität des Locksignales, denn nur bei genügend scharfem und starkem Locksignal ist eine hinreichende Stabilisierung des Magnetfeldes möglich. Dies ist eine Grundvorraussetzung für eine exakte ^{13}C-Messung, zumal die zu messenden Temperatur=effekte besonders klein sind.
Abbildung 3.3 zeigt das dem Locksignal entsprechende ^1H-Wassersignal für diese Meßanordnung, wie es direkt am Eingang des Lockkanales vorliegt. Die Aufnahme dieses Signales erfolgte bei interner Feldstabilisierung, d.h. das Lockmittel befindet sich im Probenrohr. Durch die Wendel strömt Wasser, dessen Protonensignal bei dieser Anordnung dem Locksignal der externen Lockung, d.h. D_2O in der Wendel, entspricht und Anlaß zu dem in Abb. 3.3 gezeigten Signal gibt.

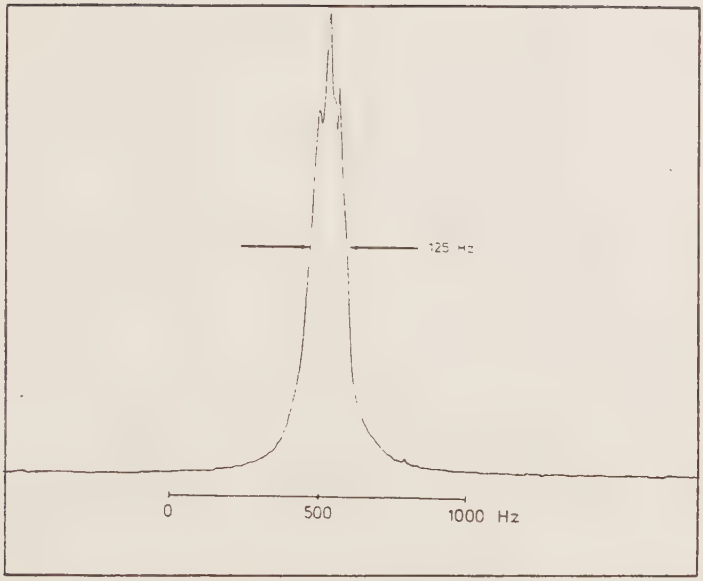


Abb. 3.3 : ^{1}H-Wassersignal des in der Wendel befindlichen Temperiermittels (entspricht dem ^{2}H-Locksignal)

Das Signal hat eine Halbwertsbreite von $4.67 \cdot 10^{-7}$ T+, es besteht aus einem Haupt- und zwei Nebenmaxima. Die Erklärung für dieses Aussehen zeigt Abbildung 3.4

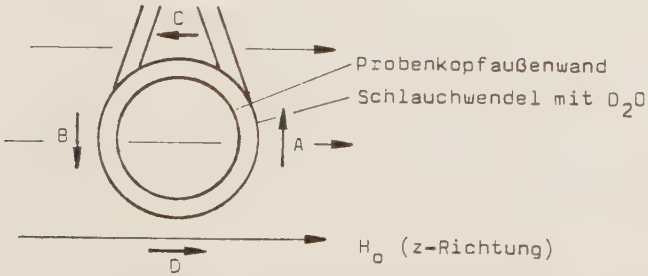


Abb. 3.4 : Bereiche für Stabilisierungssubstanz im Magnetfeld

---

+ Umrechnung mit $\gamma_{1H} = 2.675 \cdot 10^{8} T^{-1} s^{-1}$, entspricht im Protonenspektrum einer Breite von 125 Hz, im Deuteriumspektrum einer Breite von 19.2 Hz ($\gamma_{2H} = 4.1061 \cdot 10^{7}\ T^{-1} s^{-1}$)

Es gibt in Bezug auf die Magnetfeldrichtung z drei voneinander zu unterscheidende Bereiche, die das strömende Lockmittel durchquert: 1.) Zwei senkrecht zur Magnetfeldrichtung liegende Bereiche A und B, in denen eine Mittelung der Magnetfeldinhomogenität ideal möglich ist. Diese Bereiche geben Anlaß zur Bildung des größten, mittleren Locksignales. 2.) Zwei Zonen C und D, die parallel zur Magnetfeldrichtung liegen. Hier ist eine Mittelung nicht exakt möglich, es treten die in Abb. 3.3 gezeigten Nebenmaxima auf.

Die Amplitude des Locksignales ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit der Stabilisierungssubstanz. Befindet sich diese im Stillstand, so ist eine Mittelung bezüglich der Magnetfeldinhomogenität nicht möglich, das Signal hat eine kleine Amplitude und eine große Breite, strömt die Stabilisierungssubstanz zu schnell durch die Wendel, so ist die Aufenthaltsdauer der Locksubstanz im Magnetfeld zur Ausrichtung der Kernspins und somit zur Erzeugung des Meßsignales zu kurz, das Kernresonanzsignal der Stabilisierungssubstanz weist nur eine sehr kleine Gesamtintensität auf.

Die ideale Strömungsgeschwindigkeit wurde im eingelockten Zustand des Spektrometers ermittelt, und zwar wurde die Pumpleistung des Thermostaten so lange variiert, bis die Anzeige des Locklevels ein Maximum zeigte. Dies war bei dieser Meßanordnung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 2 $cm^3 s^{-1}$ der Fall, was bei einem Wendelvolumen von 0.98 cm^3 einer Verweilzeit von 0.5 s in der Wendel entspricht.

Ein wichtiges Maß für die Güte des Locksignales ist die Reproduzierbarkeit der Resonanzfrequenz einer gegen dieses Locksignal eingelockten Substanz. Tabelle 3.1 gibt für verschiedene Substanzen die ermittelte Standardabweichung der Resonanzfrequenz bei externer Feldstabilisierung gegen D_2O für jeweils 40 Spektren an.

Substanz	σ_f/Hz
Tetrachlorethylen	0.23
Cyclohexan	0.20
Tetramethylsilan	0.16

Tab. 3.1 : Reproduzierbarkeiten der Resonanzfrequenz für Schlauchwendelmeßzelle (1.9 cm^3s^{-1} Durchfluß in der Wendel, Temperatur für D_2O T_L=25.0°C, Probentemperatur T_P=25.0°C)

Die mittlere Standardabweichung für die Resonanzfrequenzen der gemessenen Substanzen liegt also bei ca. 0.2 Hz, wenn Probe und Stabilisierungssubstanz gleiche Temperatur haben.
Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Qualität der Meßzelle bei Temperaturabhängigkeitsmessungen ist die Konstanz der gegen das (temperaturkonstant gehaltene) Lockmittel ermittelten Resonanzfrequenz bei verschiedenen von der Stabilisierungssubstanz abweichenden Temperaturen.

Abbildung 3.5 zeigt einen typischen Kurvenverlauf für das Beispiel der TMS-Messung. Die Locksubstanz wurde dabei auf T_L=25.00°C temperaturkonstant gehalten, und die Standardabweichung der Resonanzfrequenz des TMS aus jeweils 10 Messungen bei einer Temperatur bestimmt.

Für die Präzision einer temperaturabhängigen Messung ist es weiter wichtig, die Temperatur sowohl des Lockmittels als auch der Probe exakt zu bestimmen und einzuhalten. Das Lockmittel wird mit einem Thermostaten sehr genau (± 0.01°C) temperiert.
Die Güte der Temperatureinstellung für die Probe bei diesem Meßzellentyp ist an anderer Stelle beschrieben worden [73].

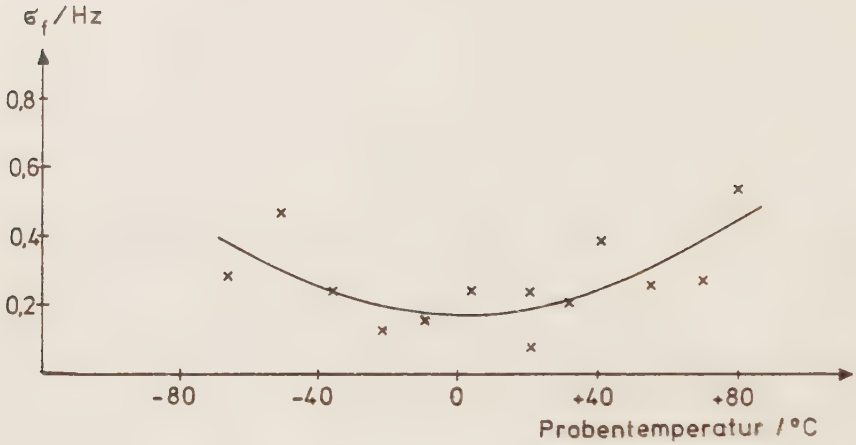


Abb. 3.5 : Standardabweichung der Resonanzfrequenz für TMS in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe bei temperaturkonstantem D_2O mit T_L=25.00°C

Ein Flußschema für die Stabilisierungssubstanz zeigt Abbildung 3.6:

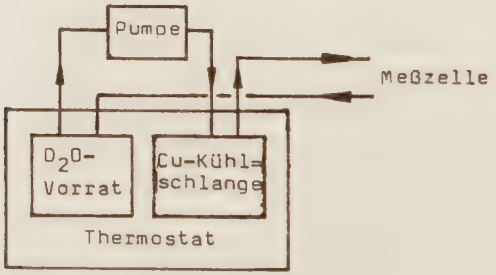


Abb. 3.6 : Flußschema für D_2O-Locksubstanz

Für die Absolutbestimmung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung ist die Angabe einer Bezugstemperatur unerläßlich. In dieser Arbeit werden alle Linienlagen gegen einen D_2O-Lock bei T_L=25.00°C angegeben. Diese Temperatur wird im Auslauf der Wendel gemessen. Die Temperaturerhöhung der Locksubstanz durch den Temperaturgradienten zwischen Probe und Locksubstanz ist in dieser Bezugstemperatur also schon enthalten. Wichtig ist nur die exakte Einhaltung einer Bezugstemperatur, in diesem Fall ist es die mittlere Lockmitteltemperatur zwischen Ein- und Auslauf der Silikonwendel.

Bei Messungen der Größe der Temperaturaufnahme der Stabilisierungssubstanz zeigt sich aufgrund der schnellen Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Wendel (etwa 2 mal pro Sekunde erfolgt ein völliger Austausch der Locksubstanz innerhalb der Wendel) nur ein kleiner Effekt:
bei einer Probentemperatur von T_p = 95°C und einer Temperatur der Locksubstanz von T_L = 25.0°C am Eingang der Wendel war die Temperaturänderung <0.5° (Messung mit H_2O).

Schließlich seien noch zwei weitere wichtige Parameter für die Meßzellengüte genannt: die Auflösung für diese Anordnung lag bei 0.11 Hz für den besten Fall, das Signal/Rausch-Verhältnis betrug im Maximum S/R = 227[+].

In der Regel wurde eine Auflösung von 0.2 Hz und ein Signal/Rausch-Verhältnis von S/R >150 leicht erreicht.

Vergleichende Angaben mit anderen Meßzellentypen und eine Zusammenfassung der meßtechnischen Parameter sind in Abschnitt 3.3 angegeben.

[+] bestimmt mit einem Verfahren nach (85) durch Linienanpassung und Grundlinienkorrektur

3.2. Zylindermantelzelle

3.2.1. Aufbau

Bei der Konstruktion dieses Meßzellentyps wurde davon ausgegangen, den externen Lock innerhalb der F1-Spule unterzubringen, um ein stärkeres Locksignal zu erhalten, was die Stabilität des ganzen Systems bezüglich der Linienlage erhöht.
Abbildung 3.7 zeigt den Aufbau der Meßzelle im Spulen= raum G entsprechend Abb. 3.1 und 3.2 :

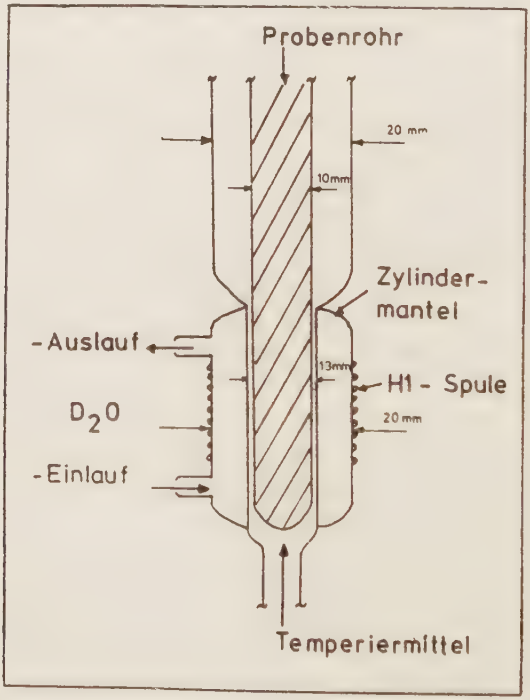


Abb. 3.7 : Zylindermantelmeßzelle im Spulenraum G

Ein zusätzlicher Raum wird außerhalb der ursprünglichen Meßzelle, aber innerhalb der F1-Spule geschaffen durch Aufbringen eines Zylindermantels aus Glas auf die Außen= wand des Glasinserts D (siehe Abschn. 3.1.1. und Abb. 3.1),

auf den die F1-Spule gewickelt wird. Dieser Zylinder-mantel erhält tangential angeordnete Zu- und Abführungen, die eine schraubenförmige Bewegung der Locksubstanz D_2O bewirken. Die Temperierung der Stabilisierungssubstanz erfolgt wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben außerhalb des Magneten durch einen Thermostaten mit variabler Pumpen-leistung. Die Temperierung der Probe wird gegenüber der ursprünglichen Anordnung (79) nicht verändert.

Durch tangentiales Ein- und Ausströmen der Locksubstanz in bzw. aus dem Zylindermantel wird eine Kreisbewegung erreicht, durch die eine Mittelung der Magnetfeldinhomo-genität ermöglicht ist.
Die Temperatur der Locksubstanz wird analog der vorher beschriebenen Anordnung (Abschn. 3.1.1) im Auslauf des Zylindermantels durch einen in den Flüssigkeitskreislauf eingesetzten Pt-100 Fühler gemessen.

3.2.2 Meßtechnische Parameter

Das mit dieser Anordnung erreichbare Locksignal zeigt Abbildung 3.8. Aufgenommen ist das Protonensignal von im Zylindermantel strömendem H_2O bei interner Feld-stabilisierung im Probenrohr mit Deuterobenzol. Dieses Signal ist dem Locksignal bei externer Stabilisierung mit D_2O im Zylindermantel äquivalent.

Das Locksignal hat gegenüber der Schlauchwendelmeßzelle (Abb. 3.3) eine geringere Breite von $3.27 \cdot 10^{-7} T^{+}$, die Form mit nur einem Maximum ohne Satelliten ist optimaler als bei der Schlauchwendelanordnung. Die bessere Signal-intensität gegenüber der Schlauchwendel ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß sich die Locksubstanz innerhalb der F1-Spule befindet, wo der homogenste Bereich des Magnetfeldes erreicht ist.

+ Umrechnung mit $\gamma_{1_H} = 2.675 \cdot 10^{8} T^{-1} s^{-1}$, entspricht im Protonen-spektrum einer Breite von 87.5 Hz, im Deuteriumspektrum einer Breite von 13.4 Hz ($\gamma_{2_H} = 4.1061 \cdot 10^{7}\ T^{-1} s^{-1}$).

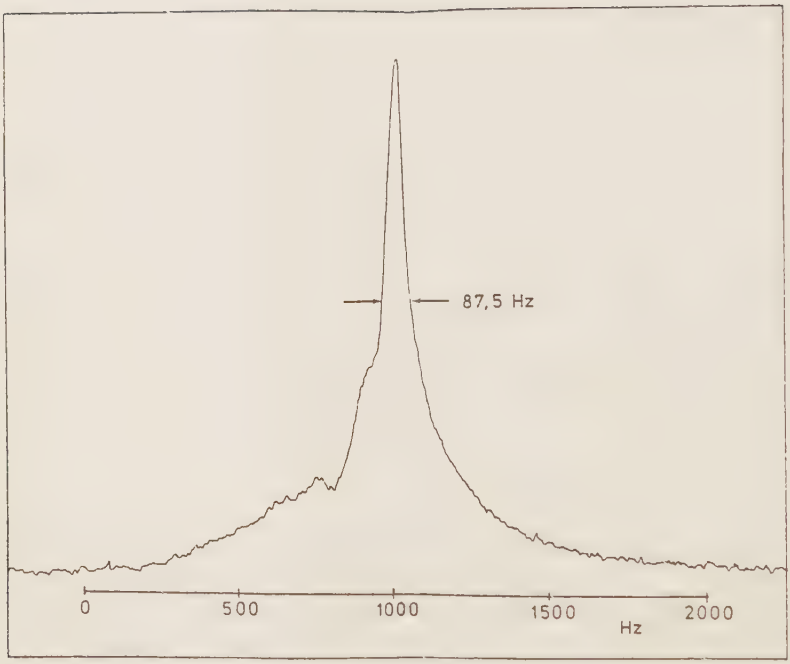


Abb. 3.8 : ^{1}H-Signal von im Zylindermantel befindlichen H_2O bei interner Stabilisierung mit ^{2}Deuterobenzol (entspricht dem ^{2}H-Locksignal)

Außerdem befindet sich mehr Locksubstanz in Spulennähe, was ebenfalls eine Intensitätssteigerung des Signales bewirkt.
Es wird hierbei eine Intensitätsverschlechterung des Probensignals in Kauf genommen, die aus dem größeren F1-Spulendurchmesser und - daraus folgend - dem schlechteren Füllfaktor der Spule resultiert, da der Stabilitätsgewinn basierend auf dem stärkeren Locksignal erheblich ist.

Die Strömungsgeschwindigkeit, bei der der Locklevel maximal wird, ergab sich bei dieser Anordnung zu etwa 3.2 $cm^3 s^{-1}$, was bei einem Zylindermantelvolumen von 1.56 cm^3 einer Verweilzeit von ca. 0.5 s entspricht.

Tabelle 3.2 zeigt die Standardabweichung der Resonanz= frequenz für verschiedene Substanzen bei externer Feld= stabilisierung für jeweils 40 Spektren.

Substanz	σ_f /Hz
Cyclohexan	0.05
Tetramethylsilan	0.06
Benzol	0.03
Aceton	0.08

Tabelle 3.2 : Reproduzierbarkeiten der Resonanz= frequenz für Zylindermantelmeßzelle (3.4 $cm^3 s^{-1}$ Durchfluß im Mantel, Temperatur für D_2O T_L=25.0°C, Proben= temperatur T_p= 25.0°C)

Die mittlere Standardabweichung für die Resonanzfrequenzen der gemessenen Substanzen liegt also bei etwa 0.05 Hz, was eine Verbesserung um den Faktor 4 gegenüber der Schlauchwendelanordnung bedeutet.

Einen typischen Verlauf für die Standardabweichung der Resonanzfrequenz einer Substanz für verschiedene Proben= temperaturen bei konstanter Temperatur der Locksubstanz zeigt Abbildung 3.9 für das Beispiel TMS (jeweils 10 Messungen pro Punkt).

Die Temperaturmessung der Locksubstanz ist auf $\pm$ 0.01°C genau, der Wert wird im Auslauf des Zylindermantels mit einem Pt-100 Fühler gemessen. Die Temperaturerhöhung der Locksubstanz durch einen Temperaturgradienten zwischen Probentemperierung und Locksubstanz ist aufgrund der engeren Berührung beider Kreisläufe größer als bei

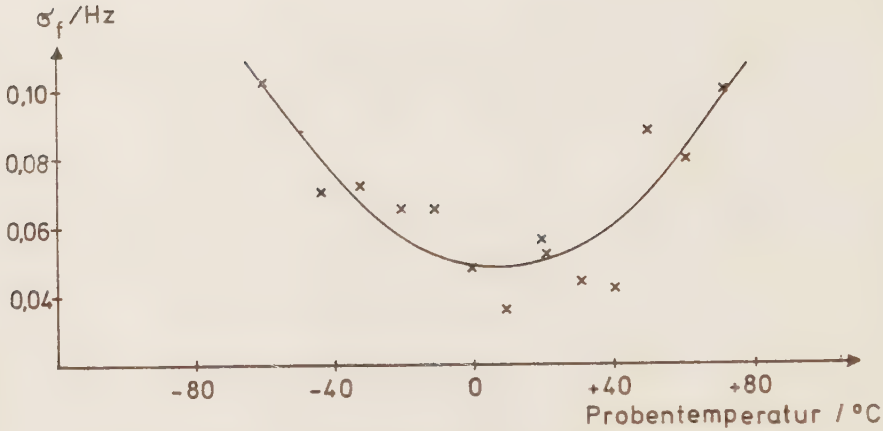


Abb 3.9 : Standardabweichung der Resonanzfrequenz für TMS in Abhängigkeit von der Probentemperatur bei konstanter Temperatur der Locksubstanz (T_L=25.00 °C)

der Schlauchwendelmeßzelle.
Abbildung 3.10 zeigt die Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Auslauf des Zylindermantels bei der als optimal gemessenen Strömungsgeschwindigkeit von 3.2 $cm^3 s^{-1}$, aufgetragen gegen die Temperatur der Probe.

Die Temperaturerhöhung des Lockmittels ist etwa um den Faktor 10 größer als bei der Wendelmeßzelle. Dieser Wert ist vertretbar, da es nur darauf ankommt auf eine Bezugstemperatur zu beziehen. Mißt man also im Ausgang des Zylindermantels T_L=25.00°C, so ist die Temperatur am Eingang des Zylindermantels je nach Temperatur der Probe etwas größer (Probentemperatur kleiner als Locktemperatur) oder kleiner (Probentemperatur größer als Locktemperatur).

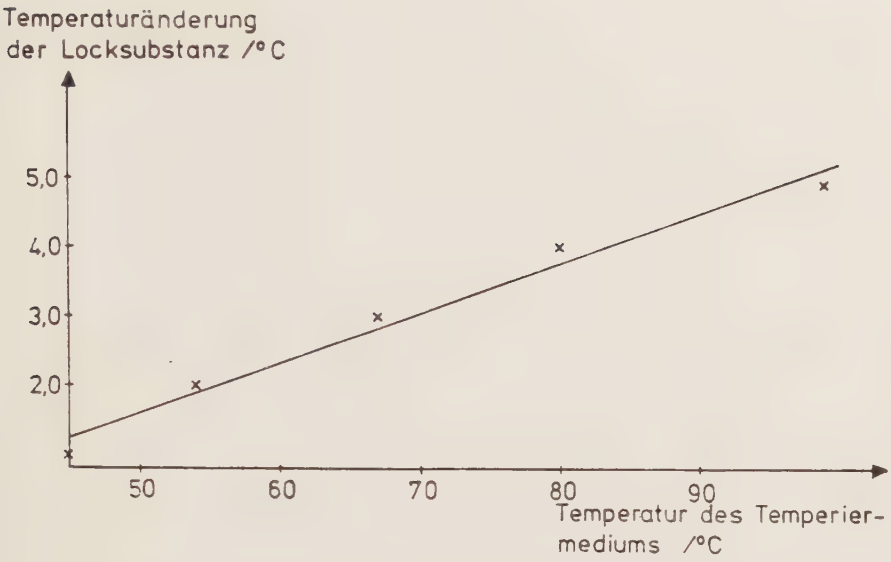


Abb. 3.10 : Ergebnis der Messung der Temperaturänderung der Locksubstanz hervorgerufen durch den Temperaturgradienten zwischen Proben= temperatur und Locksubstanz

Die mit dieser Anordnung erreichte beste Auflösung für das Signal der Probensubstanz lag bei 0.08 Hz, das beste erzielte Signal/Rausch-Verhältnis lag bei S/R=136[+]. In der Regel waren Auflösungen von besser 0.15 Hz und S/R>80 normal. Das verhältnismäßig schlechte Signal/Rausch-Verhältnis liegt an dem schon genannten schlechteren Füllfaktor der F1-Spule gegenüber den anderen Anordnungen.

[+] bestimmt mit einem Verfahren nach (85) durch Linien= anpassung und Grundlinienkorrektur

3.3. Vergleich der Meßzellen mit herkömmlichen Anordnungen

In Tabelle 3.3 sind einige Parameter der konstruierten Meßzellen mit den Werten für den käuflichen lufttemperierten ^{13}C-Probenkopf[+] und mit den Werten der von Dietrich, Fröhlich, Bergmann (79) sowie Fröhlich (80) beschriebenen flüssigkeitstemperierten Meßzelle gegenübergestellt:

	Schlauchwendel	Zylindermantel	Bruker WH-90	Flüssigkeitstemp. nach (79)
Lock	extern	extern	intern	intern
Standardabw. d. Signallage	0.2 Hz	0.05 Hz	0.05 Hz	0.01 Hz
Halbwertsbreite des Locksignales	$4.67 \cdot 10^{-7}$ T	$3.27 \cdot 10^{-7}$ T	$2.97 \cdot 10^{-9}$ T[++]	$8.92 \cdot 10^{-10}$ T[++]
rel. Halbwertsbreite d. Locksig.	151.2	110.1	1	0.30
Auflösung (Benzol)	0.1 Hz	0.08 Hz	0.2 Hz	0.06 Hz
rel. Signal/Rausch-Verh.	0.7	0.4	1	0.9
Pulsbreite für 90°-Puls	29.4 µs	64.3 µs	21.6 µs	27.9 µs
optim. Durchsatz für Locksubstanz	2.0 $cm^3 s^{-1}$	3.2 $cm^3 s^{-1}$	-	-
Temperaturerhöhung d. Locksubstanz bei T_P=95°C und T_L=25°C	0.5°	4.7°	-	-

Tab. 3.3 : Kenndatenvergleich der entwickelten Meßzellen mit anderen Anordnungen

---

[+] Firma Bruker Analysen- und Meßtechnik GmbH, Karlsruhe

[++] entspricht der Breite des internen ^{13}C-Meßsignales, es wurden die Maximalwerte für die Auflösung angegeben. Umrechnung mit $\gamma_{^{13}C} = 6.7257 \cdot 10^7\ T^{-1} s^{-1}$

Die Daten in Tab. 3.3 lassen erkennen, daß die konstruierten Probenköpfe in Bezug auf Auflösung und Reproduzierbarkeit der Signallagen den herkömmlichen Anordnungen ebenbürtig sind. Lediglich beim Signal/Rausch-Verhältnis ergibt sich aufgrund der anderen Spulengeometrie (Wendel außen um die Spule bzw. größerer Spulendurchmesser) gegenüber den Zellen von Fröhlich (79,80) und der käuflichen für das Spektrometer WH-90 ein etwas schlechterer Wert.

Der interne Vergleich beider neukonstruierten Meßzellen für die absolute Temperaturmessung fällt zugunsten der Zylindermantelzelle aus, da hier die Reproduzierbarkeit der Signallage als die entscheidende Größe für die beabsichtigten Messungen aufgrund des stärkeren Locksignals einen erheblich besseren Wert (0.05 Hz gegen 0.2 Hz) aufweist. Das schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis (0.4 gegen 0.7 relativ zur Bruker-Zelle) kann dabei durch längere Meßzeiten kompensiert werden und ist deshalb tolerabel.

Als Folgerung aus diesem Vergleich wurden der überwiegende Teil der Messungen mit der Zylindermantelzelle vorgenommen. Lediglich für einige Vergleichsmessungen wurde auf die Schlauchwendelanordnung zurückgegriffen.

3.4. Meßverfahren

Die Messungen erfolgten alle an einem Spektrometer WH-90[+]. Vorraussetzung für eine exakte Messung ist zunächst einmal ein möglichst homogenes Magnetfeld. Die Regulierung der Shimspulen auf einen Maximalwert des Locksignals ist bei dem verwendeten externen Lock nicht oder nur sehr beschränkt möglich, da die räumliche

[+] Firma Bruker Analysen- und Meßtechnik GmbH, Karlsruhe

Ausdehnung der Locksubstanz im Magnetfeld einen zu großen Bereich umfaßt bezüglich des im homogenen Bereich des Magnetfeldes befindlichen Probenvolumens.

Zur Justierung des Feldes wurde daher eine Probe mit interner Locksubstanz benutzt (Deuterocyclohexan/Benzol 3:1). Mit dieser Probe war eine im Vergleich zu anderen Meßzellentypen sehr gute Homogenität des Magnetfeldes erreichbar (siehe Tab. 3.3). Danach wurde die zu untersuchende Probe in den Probenkopf eingeführt und die Pumpe des Thermostaten für den externen Lock (D_2O) eingeschaltet sowie die Pumpleistung eingeregelt.

Anschließend wurde auf dieses D_2O-Signal eingelockt, die Temperaturen von Probe und Locksubstanz eingestellt und schließlich das ^{13}C-Spektrum der betreffenden Substanz mehrmals unter CW-Entkopplung[+] vermessen.

Die zu untersuchende Probe wurde in das an eine Vakuum-apparatur angeschmolzene Probenrohr destilliert und durch 5-6 maliges Einfrieren und Wiederauftauen unter Vakuum entgast. Das Probenrohr wurde danach mit flüssigem N_2 eingefroren und im Vakuum ($<10^{-2}$mbar) abgeschmolzen, sodaß eine hohe Reinheit der Probe gewährleistet war.

Die Temperierung der Proben erfolgte für den Temperatur-bereich von $+20^{\circ}C$ bis $+95^{\circ}C$ mit Wasser, für den Bereich von $-70^{\circ}C$ bis $+40^{\circ}C$ mit Methanol.

Die Verwendung verschiedener Temperierflüssigkeiten bedingte - aufgrund der Trennung von Standard- und Probensubstanz im Magnetfeld - eine notwendige Korrektur für die verschiedenen Suszeptibilitäten beider Temperier-flüssigkeiten (siehe Abschn. 4.2).

[+] Zur Bestimmung der Entkopplungsfrequenz mußte zunächst eine ^1H-Messung an der Substanz erfolgen und die genaue Lage des Protonensignales ermittelt werden. Dies ließ sich in der gleichen Meßzelle durchführen, es wurden im eingelockten Zustand lediglich der Tiefpassfilter, der Cascode sowie der Einschub für den Sender im Spektro-meter ausgewechselt.

Die verwendeten Substanzen wiesen alle p.A.-Qualität auf, Anteile an Verunreinigungen waren kleiner als 0.01 %.

4. Auswertung der Meßdaten

4.1. Least-Squares Verfahren zur Bestimmung der Parameter von Lorentzlinien

Bei der Bestimmung von Temperaturabhängigkeiten der chemischen Verschiebung ist aufgrund der kleinen Effekte eine exakte Bestimmung des Linienortes zwingend erforderlich. Um dies zu ermöglichen, wurde ein von Dietrich entwickeltes Verfahren verwendet, das die Anpassung eines Meßsignals durch eine Lorentzkontur und die Berechnung von Ort, Intensität, Halbwertsbreite, Phasenlage sowie Grundlinienniveau einer einzelnen sowie zweier überlagernder Linien erlaubt (81,82).

Das Meßsignal wird durch eine Gleichung

$$Y(x) = \frac{I_o \, (B \sqrt{1-P^2} - P(x - x_o))}{B^2 + (x - x_o)^2} + G \,, \qquad (4.1)$$

mit I_o = Intensität, B = Halbwertsbreite, G = Grundlinienniveau, x_o = Ort des Linienmaximums, P = Phasenlage (P=0: reines Absorptionssignal; $P=\pm 1$: reines Dispersionssignal),

beschrieben. Durch Anpassung der Meßwerte an diese Funktion über eine modifizierte Least-Squares-Prozedur, deren genaue Herleitung und Durchführung im Anhang beschrieben ist, lassen sich die gewünschten Parameter leicht errechnen.

Die Least-Squares-Prozedur wurde für den im Spektrometer integrierten Mikrorechner BNC-12[+] in Maschinensprache programmiert (Flußschema im Anhang).
Das Programm erlaubt in weniger als 5 s Rechenzeit eine schnelle und vor allem exakte Berechnung der Linienlage eines gemessenen Signals. Verfälschungen der Linienlagen

---

[+] Firma Nicolet Instrument Corporation, Wisconsin, USA

durch mangelnde digitale Auflösung und durch Phasenfehler lassen sich so eliminieren.
Das Programm wurde so angelegt, daß zu Beginn der Linienparameterberechnung nur der ungefähre Ort (Kernspeicheradresse) und ein Bereich, in dem die Linie angepaßt werden soll (im Normalfall etwa 10•B), als Startsatz der Iterationsprozedur vorzugeben war. Hierbei konnten diese Werte für bis zu sieben Linien auf einmal vorgegeben werden, so daß ein Spektrum mit mehreren Linien geschlossen auszuwerten war. Das Verfahren erlaubt die nahezu fehlerfreie Ortsbestimmung eines Signals bis zu einer Grenze im Signal/Rausch-Verhältnis von S/R≈10. Erst unterhalb dieser Schwelle traten größere Abweichungen auf, im ungünstigsten Fall konvergierte das System nicht. Für nähere Einzelheiten bei der Fehlerbetrachtung sei auf Wiecken (82) hingewiesen.

Im Falle der Überlagerung zweier Linien läßt sich dieses Verfahren nicht mehr anwenden. In einem solchen Fall wird die entsprechende Bandenkontur durch eine modifizierte Gleichung entsprechend Gl.(4.2) beschrieben:

$$Y(x) = \frac{I_{o1}\,(B_1\sqrt{1-p_1^2} + P_1(x-x_{o1}))}{B_1^2 + (x-x_{o1})^2} + \frac{I_{o2}\,(B_2\sqrt{1-p_2^2} + P_2(x-x_{o2}))}{B_2^2 + (x-x_{o2})^2} + G\,, \qquad (4.2)$$

wobei sich die Indizes 1 und 2 auf die beiden überlagernden Signale beziehen. Die Bedeutung der verwendeten Größen ist die gleiche wie im Einlinienfall.
Das Rechenverfahren zur Bestimmung der gewünschten Parameter

x_{o1}, x_{o2}	Linienorte
B_1 , B_2	Halbwertsbreiten
I_{o1}, I_{o2}	Linienintensitäten
P_1 , P_2	Phasenlagen
G	Grundlinienniveau

für beide Linien gestaltet sich sehr viel aufwendiger als im Einlinienfall. Der Rechengang hierzu ist ebenfalls detailliert im Anhang beschrieben. Er wurde für den Mikrorechner BNC-12 in Maschinensprache programmiert. Ein Flußschema zum Programm befindet sich im Anhang.
Dieses Programm ermittelt in etwa 7-12 Iterationsschritten die gewünschten Größen praktisch fehlerfrei, bei Signal/Rausch-Verhältnissen S/R<10 treten jedoch größere Fehler auf, deren Ursache von Wiecken (82) ermittelt worden ist.
Einzugeben ist zum Programmstart ebenso wie im Einlinienfall nur ein ungefährer Ort (Kernspeicheradresse) für den Schwerpunkt beider Linien und der Bereich, in dem die Berechnung erfolgen soll (minimale, maximale Kernspeicheradresse). Die Rechenzeit für eine Linienanpassung zweier überlagerter Linien ist etwa 10 s.

Die Kombination beider beschriebenen Programme gestattet die Analyse nahezu sämtlicher in der Praxis vorkommender Spektren hinsichtlich der genannten Parameter, da bei komplexen Bandenstrukturen zunächst mit dem Zweilinienverfahren die Anpassung der äußeren Linien möglich ist. Diese werden nach erfolgter Parameterbestimmung aus dem Spektrum subtrahiert und ein erneuter Fit der außen liegenden Linien durchgeführt, usw., bis die gesamte Struktur schrittweise erfaßt ist.

In der Abbildung 4.1 ist die Arbeitsweise der beiden Programme an einem Beispiel (Olefinteil des Dicyclopentadienspektrums) dargestellt. Angegeben ist das gemessene Spektrum, das mit den genannten Verfahren angepaßte und das Differenzspektrum. Wie man sieht, ist nach Liniensubtraktion im Differenzspektrum kein systematischer Trend im Rauschen erkennbar.

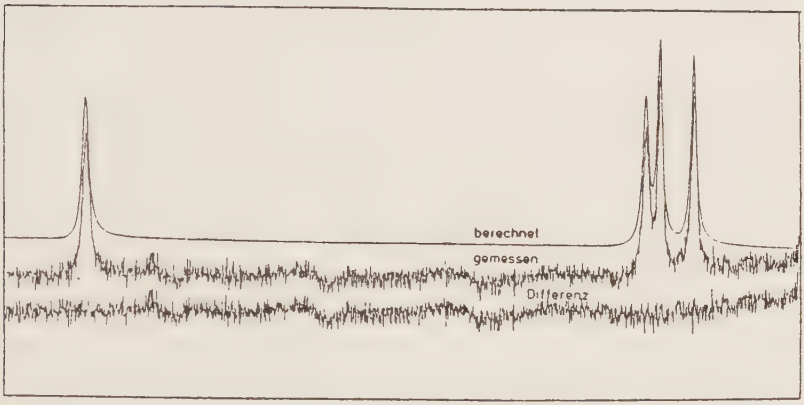


Abb. 4.1 : Beispiel des Anpassungsverfahrens für Ein- und Zweilinienfall

Der Vorteil beider Verfahren ist die Tatsache, daß man nicht nur phasenkorrigierte Systeme bestimmen kann. In Abb. 4.2 ist das Ergebnis für die Berechnung des Imaginärteils des in Abb. 4.1 angegebenen Beispiels gezeigt. Auch hier ist - wie aus dem Differenzspektrum ersichtlich - die Anpassung vollständig.

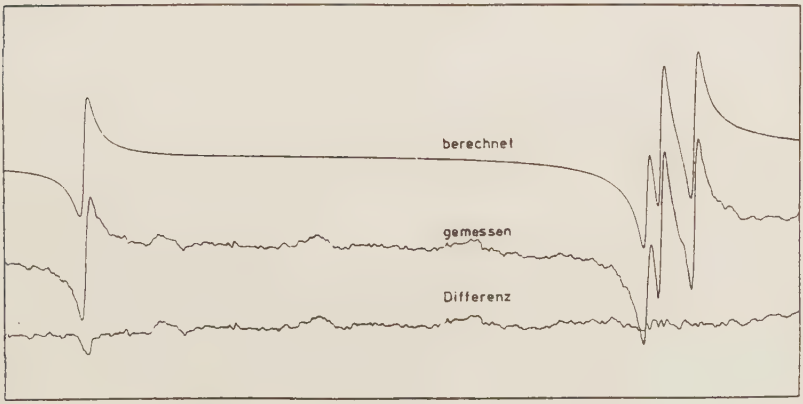


Abb. 4.2 : Anpassung für Imaginärteil

4.2 Suszeptibilitätskorrektur

Da sich bei der angewandten Meßmethode Locksubstanz und Probe getrennt im Magnetfeld innerhalb der F1-Spule befinden (siehe Abb. 3.2 bzw. Abb. 3.7), muß bei der Auswertung der Meßergebnisse die von der Probe abweichende Suszeptibilität der Temperierflüssigkeit sowie die von der Probe unterschiedliche Suszeptibilität der Lock-substanz berücksichtigt werden. Außerdem sind die Daten hinsichtlich der Suszeptibilitätsänderung in der Probe selbst zu korrigieren, die durch die Änderung der Dichte in der zu untersuchenden Substanz bei Temperaturvariation hervorgerufen wird.

4.2.1 Suszeptibilitätskorrektur für Dichteänderung

Der Einfluß der Dichte auf die chemische Verschiebung δ_D für eine zylindrische Probe mit dem externen Magnetfeld senkrecht zur Probenachse läßt sich beschreiben durch (siehe z.B. (5)):

$$\delta_D(T) = \frac{2}{3}\pi \cdot \chi_g(T) \cdot \rho(T) \qquad (4.3)$$

mit ρ = Dichte der Probe
und χ_g = diamagnetische Massensuszeptibilität

Bei Temperaturänderung der Probe ändert sich die Dichte und damit der Wert für δ_D. Der ebenfalls vorhandene Einfluß der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ist - wie Abschnitt 4.2.2 zeigt - gegenüber dem Dichte-effekt um einige Größenordnungen kleiner und kann deshalb hier vernachlässigt werden (siehe z.B. (2),(3), (4),(87)).
Tabelle 4.1 gibt die Daten für die gemessenen Substanzen an. Der Effekt ist im Vergleich zur Größe der gemessenen Rohdaten beträchtlich und muß unbedingt berücksichtigt werden. Er liegt zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ ppm/K und $2 \cdot 10^{-3}$ ppm/K. Die Rohdaten werden durch Subtraktion der Tabellenwerte entsprechend korrigiert.

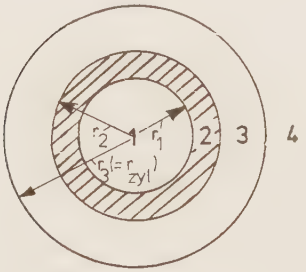
Substanz	$\chi_g \cdot 10^6$ ($cm^3 g^{-1}$)	$(d\rho/dT) \cdot 10^3$ ($g/cm^3 K$)	$(d\delta_D/dT) \cdot 10^3$ (ppm/K)	Lit.
Deuteriumoxid	-0.6380	-0.434	0.58	(83),(83)
Cyclopentan	-0.8439	-0.934	1.65	(83),(84)
Cyclohexan	-0.8100	-0.910	1.54	(83),(84)
Cycloheptan	-0.7541	-0.889	1.40	(86),(86)
Cyclooctan	-0.8150	-0.825	1.40	(83),(84)
n-Pentan	-0.8739	-0.904	1.65	(83),(84)
n-Hexan	-0.7130	-0.885	1.32	(83),(84)
n-Heptan	-0.8507	-0.840	1.50	(83),(84)
n-Octan	-0.8460	-0.802	1.42	(83),(84)
n-Nonan	-0.8431	-0.762	1.34	(83),(84)
n-Decan	-0.8416	-0.759	1.33	(83),(84)
Methylchlorid	-0.6330	-1.630	2.16	(83),(86)
Dichlormethan	-0.5490	-1.780	2.05	(83),(84)
Chloroform	-0.4970	-0.620	0.65	(83),(84)
Benzol	-0.7020	-1.050	1.54	(83),(84)
Aceton	-0.5810	-1.050	1.28	(83),(84)
TMS	-	-1.040	1.83	(84),(5)
CS_2	-0.5540	-0.760	0.88	(83),(84)
Methanol	-0.6688	-1.060	1.48	(83),(84)

Tab. 4.1 : Einfluß der Temperaturabhängigkeit der Dichte auf die chemische Verschiebung

4.2.2. Suszeptibilitätskorrekturen für Temperierflüssigkeiten

Die überwiegende Mehrzahl der Messungen erfolgte mit der Zylindermantelanordnung, deshalb wurde die Suszeptibilitätskorrektur nur für diesen Meßzellentyp durchgeführt, im übrigen ist die Korrektur für die Wendelzelle ähnlich.

Einen Schnitt durch die Meßzelle in Höhe der F1-Spule zeigt Abbildung 4.3:



1: Probe
2: Temperierung
3: Lockflüssigkeit [D_2O]
4: H1-Spule, Luft

Abb. 4.3 : Schnitt durch die Zylindermantelzelle in Höhe der F1-Spule

Die chemische Verschiebung, die durch einen zylindrischen Ring verursacht wird, ist nach Zimmermann (10) z.B. für den ringförmigen Bereich 2 in Abb. 4.3

$$\delta_2 = \frac{8}{3} r_2 \left(\frac{\chi_3-\chi_2}{r_2} - \frac{\chi_4-\chi_3}{r_3} \right) \qquad (4.4)$$

mit χ_i = diamagnetische Suszeptibilität des Ringes i

r_i = äußerer Radius des Ringes i

Also

$$\delta_{temp} = \frac{8}{3} r_z \left(\frac{\chi_{D_2O}-\chi_{temp}}{r_z} - \frac{\chi_{Luft}-\chi_{D_2O}}{r_{zyl}} \right) \qquad (4.5)$$

mit r_z = Radius der flüssigtemperierten Meßzelle nach (79)

r_{zyl} = Radius des Zylindermantels

Der Index "temp" bezieht sich auf die ringförmige Zone des Temperiermittels. Auf der rechten Seite der Gl.(4.5) ist nur χ_{temp} variabel, hier geht die unterschiedliche Suszeptibilität von Wasser bzw. Methanol ein.

Mit Werten aus (4) bzw. (83) für

$$\left.\begin{aligned} \chi_{D_2O} &= -0.638 \cdot 10^{-6} \quad (20.0^{\circ}C) \\ \chi_{N_2} &= -0.429 \cdot 10^{-6} \\ \chi_{O_2} &= +107.781 \cdot 10^{-6} \end{aligned}\right\} \rightsquigarrow \chi_{Luft} = \frac{78}{100}\chi_{N_2} + \frac{22}{100}\chi_{O_2}$$

$$\underline{\chi_{Luft} = +23.378 \cdot 10^{-6}}$$

$$r_z = 6.5 \text{ mm}$$

$$r_{zyl} = 9.0 \text{ mm}$$

folgt aus Gleichung (4.5)

$$\delta_{temp} = -47.9536 \cdot 10^{-6} - \frac{8}{3}\chi_{temp} \qquad (4.6)$$

Gleichung (4.6) beschreibt die Größe der chemischen Verschiebung (in ppm/K), die von den beiden verwendeten Temperierflüssigkeiten Wasser bzw. Methanol hervorgerufen wird.

Die diamagnetischen Suszeptibilitäten von Wasser und Methanol sind temperaturabhängig. Aus Daten von Ishiwara (2) für Methanol und Wills, Boeker (87) für Wasser ergeben sich folgende Temperaturabhängigkeiten:

$$\chi_{CH_3OH} = -0.70654 \cdot 10^{-6} + 0.2146 \cdot 10^{-9} \cdot T \qquad (4.7)$$

$$\chi_{H_2O} = -0.69371 \cdot 10^{-6} - 0.9087 \cdot 10^{-10} \cdot T \qquad (4.8)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (4.7) und (4.8) in (4.6) erhält man

$$\delta_{CH_3OH} = -46.0695 \cdot 10^{-6} - 5.7219 \cdot 10^{-10} \cdot T \qquad (4.9)$$

$$\delta_{H_2O} = -46.1051 \cdot 10^{-6} + 2.4233 \cdot 10^{-10} \cdot T \qquad (4.10)$$

Gleichungen (4.9) und (4.10) beschreiben die chemischen Verschiebungen (in ppm/K), die durch die beiden Temperierflüssigkeiten und ihre unterschiedliche Temperatur

hervorgerufen werden.
Abb. 4.4 stellt diesen Zusammenhang graphisch dar. Die chemischen Verschiebungen sind hier in der Einheit Hz angegeben.

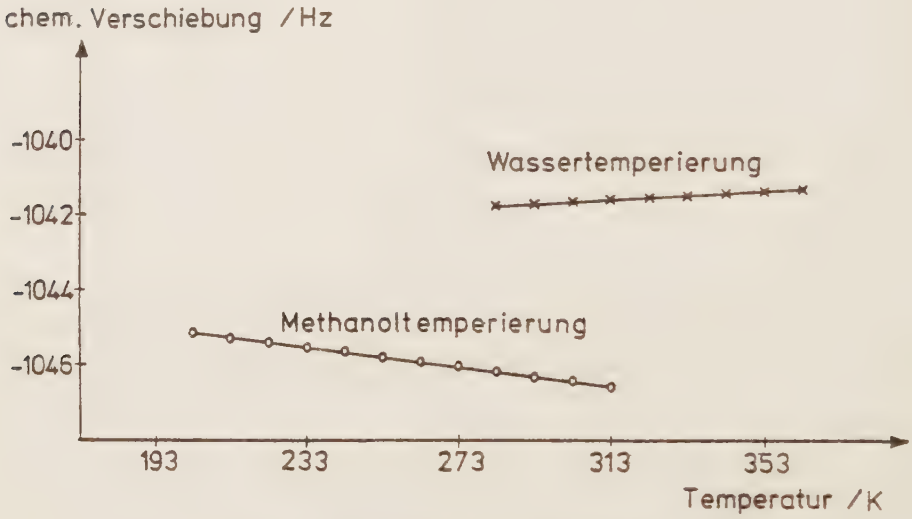


Abb. 4.4 : Chemische Verschiebung infolge unterschiedlicher Suszeptibilität der Temperierflüssigkeiten

Diese in der Abbildung angegebenen Werte sind in die ermittelten Rohdaten für die Temperaturabhängigkeiten einzurechnen, um den beschriebenen Suszeptibilitätseinfluß der Temperierflüssigkeiten zu berücksichtigen. Da für die gewünschten Ergebnisse (es erfolgt eine Absolutmessung der Temperaturkoeffizienten bezogen auf D_2O bei 25.00°C) die absolute Linienlage weniger wichtig ist[+], sind auch nur die relativen Größen für den Suszeptibilitätseinfluß zu berücksichtigen. Abb. 4.5 zeigt die Größe dieses Einflusses bezogen auf den Wert $\Delta\delta$=0.0 Hz bei T=293.0 K.

[+] Sie ist auch von sehr vielen anderen nicht beeinflußbaren Parametern wie Probenkopfgeometrie, Meßapparatur, Lockelektronik, Qualität der elektronischen Bauteile usw. abhängig und deshalb nicht vergleichbar zu ermitteln.

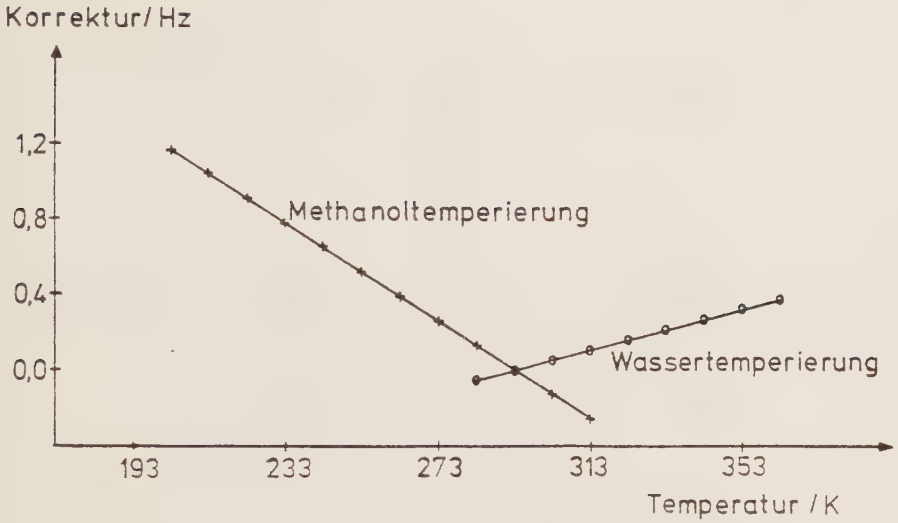


Abb. 4.5 : relative Werte für Suszeptibilitäts=
korrektur der Temperierflüssigkeiten

Die ermittelten Werte für die chemische Verschiebung sind um diese beiden in Abb. 4.5 gezeigten Zusammenhänge (jeweils für Methanol und Wasser) zu korrigieren, d.h. zu subtrahieren, um den von den Temperiersubstanzen unabhängigen Temperaturkoeffizienten zu erhalten. Abbildung 4.6 zeigt den Effekt dieser Korrektur am Beispiel der Meßergebnisse für Methanol als zu unter= suchende Probe.
Die vor der Korrektur differierenden Geraden für die Tieftemperaturmessung (Methanol) bzw. der Hochtemperatur= messung (Wasser) sind nach Einrechnung der in Abb. 4.4 bzw. 4.5 angegebenen Größen durch eine Gerade darstellbar mit einer Steigung von $-1.17 \cdot 10^{-3}$ ppm/K (ohne Dichtekorrektur).

Der Effekt ist im Vergleich zu der im vorigen Abschnitt beschriebenen Suszeptibilitätskorrektur (aufgrund der Dichteänderung) sehr klein. Ein F-Test ergibt, daß bei Darstellung der Meßpunkte in Abb. 4.6 a durch eine Gerade kein signifikanter Unterschied in der Standardabweichung

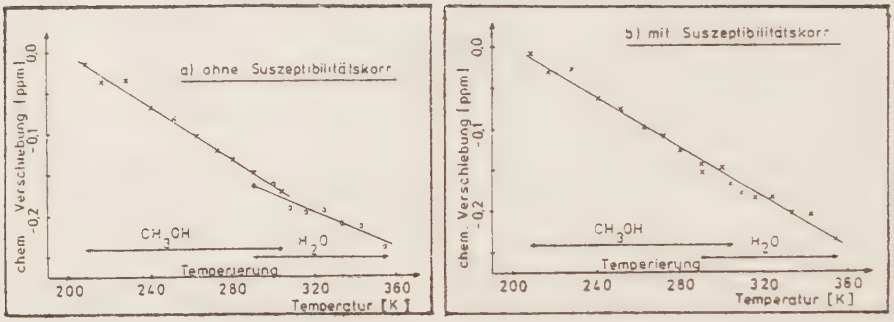


Abb. 4.6 : Suszeptibilitätskorrektur für die Temperierflüssigkeit am Beispiel der absoluten Temperaturabhängigkeit von Methanol

zu der in Abb. 4.6 b gezeigten Darstellung besteht (Die Standardabweichungen sind in diesem Fall σ_1=0.0091 ppm und σ_2=0.0069 ppm, die Prüfgröße ist P=1.74 und die F-Tabellenwerte sind F(95%)=2.33, F(99%)=3.37 und F(99.9%)=5.2). Diese Suszeptibilitätskorrektur führt also zu keiner signifikanten Verbesserung der Ergebnisse.

Das durch die externe Standardisierung unterschiedliche Feld am Ort von Proben- und Referenzsubstanz (D_2O) führt zu einer Linienlagenänderung nach (100) für zylindrische Probengeometrie:

$$\delta_{int} = \delta_{obs} - \frac{2}{3}\pi(\chi_{ref}-\chi_p) \qquad (4.11)$$

mit δ_{int}=korrigierte Linienlage, δ_{obs}=beobachtete Linienlage, χ_{ref}, χ_p=Suszeptibilitäten für Referenz- und Probensubstanz.
Da die absoluten Linienlagen für die beabsichtigten Messungen - wie schon erwähnt - weniger wichtig sind, wird diese Korrektur nicht durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeiten von χ_{ref} und χ_p sind sehr klein und können vernachlässigt werden, wie die Ergebnisse dieses Abschnittes zeigen (siehe oben), sodaß die Nichtberücksichtigung dieses Suszeptibilitätseffektes gerechtfertigt ist.

4.3 Rohdatenverarbeitung

Die anfallenden Daten für die Linienlagen mußten von Kern=speicheradressen des Computers in eine Frequenzeinheit (Hz) umgerechnet werden. Mit Gleichung (4.12)

$$\Delta_o = f_o + f_{OF} - \frac{A}{2 \cdot D \cdot K} \quad [Hz] \qquad (4.12)$$

wobei f_o = 22 630 000 Hz für ^{13}C, f_o= 90 020 000 Hz für ^{1}H,
f_{OF} = Offsetfrequenz für Hf-Impuls, D=Dwell-Time (µs),
A = Kernspeicheradresse des Linienortes
K = Länge des Realteils des Spektrums in Kernspeicheradressen

lassen sich die Rohdaten in Frequenzen umrechnen. Die so gewandelten Daten wurden anschließend der Suszeptibili=tätskorrektur unterworfen (siehe 4.2.2).

Zur Umrechnung in die ppm-Skala wurde als Bezugspunkt will=kürlich die Lage des betreffenden NMR-Signales bei T=200 K ausgewählt, was eine einheitliche Darstellung der Meßergeb=nisse ermöglicht. Zur Durchführung mußten die in die Frequenzen gewandelten Rohdaten einer Regressionsrechnung unterworfen werden. Es wurden in der Mehrzahl der Fälle die ermittelten Temperaturabhängigkeiten der Linienorte durch Geraden dargestellt. In einigen anderen Fällen mußten Hyperbeln angenommen werden (siehe Abschn. 5.3.3).

Mit den durch die Regression ermittelten Parametern wurden die Linienorte bei T=200 K berechnet und die Frequenzdaten nach Gleichung (4.13) umgerechnet:

$$\delta_o = \frac{f_i(T) - f_r(200\ K)}{f_o} \cdot 10^6 \quad [ppm] \qquad (4.13)$$

mit f_o=22 630 000 Hz, $f_i(T)$=Frequenz bei der betreffenden Temperatur T, f_r=Referenzfrequenz bei T=200 K [Hz], δ_o= Linienort [ppm]

5. Meßergebnisse

Alle in diesem Kapitel wiedergegebenen chemischen Verschiebungen bzw. Änderungen (in ppm) sind bezogen auf die chemische Verschiebung der betreffenden Substanz bei 200 K, d.h.

$$\delta_i \ (200\ K) = 0\ ppm \qquad (5.1)$$

Die Daten wurden wie in Abschnitt 4.3 beschrieben umgerechnet, sie sind entsprechend Abschnitt 4.2 korrigiert für die Suszeptibilitätsänderungen der Substanzen mit der Dichte und für die verschiedenen Suszeptibilitäten der Temperierflüssigkeiten. Die Temperaturabhängigkeiten der Probensuszeptibilitäten wurden vernachlässigt. Für die Diskussion der Meßergebnisse wird auf Abschnitt 6 hingewiesen.
Die Daten wurden durch Geradengleichungen beschrieben :

$$\delta = f(T) = a + b \cdot T \qquad (5.2)$$

Die Koeffizienten a, b sowie die Streuung s_b für die Steigung b und die Reststreuung s wurden nach (102) bestimmt:

$$a = \frac{(\sum y)(\sum x^2) - (\sum x)(\sum xy)}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} \qquad (5.3)$$

$$b = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} \qquad (5.4)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (y-a-bx)^2}{n-2}} \qquad (5.5)$$

$$s_b = \frac{s}{\sqrt{(x-\bar{x})^2}} \qquad (5.6)$$

Hierbei symbolisiert x die Temperatur T und y die chemische Verschiebung δ.

5.1 Standardsubstanzen

In diesem Abschnitt sind die Meßergebnisse für die häufig in der NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel und Referenzsubstanzen aufgeführt. Sie geben im ^{13}C-NMR-Spektrum - bis auf Aceton - jeweils nur eine Linie und sind konformativ weitgehend einheitlich aufgebaut. Hinzugefügt ist das Ergebnis für die Temperaturabhängigkeit der ^{2}H-chemischen Verschiebung von Deuteriumoxid, da D_2O als Standard- und Locksubstanz für die durchgeführten Messungen von großer Bedeutung ist.

Da die Messungen in abgeschmolzenen Röhrchen erfolgten, sind die Temperaturabhängigkeiten der chemischen Verschiebung bei niedrig siedenden Substanzen, z.B. TMS, auch über den Siedepunkt hinaus in der Flüssigkeit bestimmbar.

5.1.1 Tetramethylsilan

Abbildung 5.1 zeigt die absolut bestimmte Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung für Tetramethylsilan (TMS), das als wichtigste Standardsubstanz in der NMR-Spektroskopie benutzt wird, im Temperaturbereich von 210 bis 340 K.

Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergab sich zu

$$d\delta/dT = \beta = (-9.65 \pm 0.16) \cdot 10^{-3} \text{ppm/K},$$

der Korrelationskoeffizient für die Anpassung ist r=0.9983. Die Reststreuung der Anpassung ist s=0.0223 ppm.

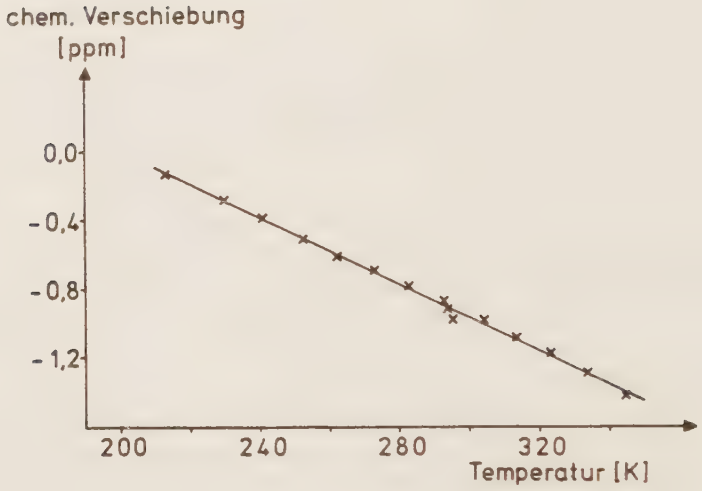


Abb. 5.1 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von Tetramethylsilan

5.1.2. Chloroform

Chloroform wird in der ^{13}C-Spektroskopie häufig zur Eichung der ppm-Skala benutzt. Die Ergebnisse für den Temperaturverlauf der chemischen Verschiebung zeigt Abbildung 5.2 im Bereich von 210 bis 360 K. Bei dieser Verbindung ist auch ein nichtlinearer Verlauf der Ausgleichsfunktion denkbar, es wurde jedoch auch hier eine Gerade als Ausgleichsfunktion gewählt, um einen Vergleich mit den anderen Substanzen zu ermöglichen.
Der Temperaturkoeffizient ergab sich zu

$$\beta = (-5.20 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} \text{ppm/K},$$

die Reststreuung war s = 0.0272 ppm, der Korrelationskoeffizient r=0.9951.

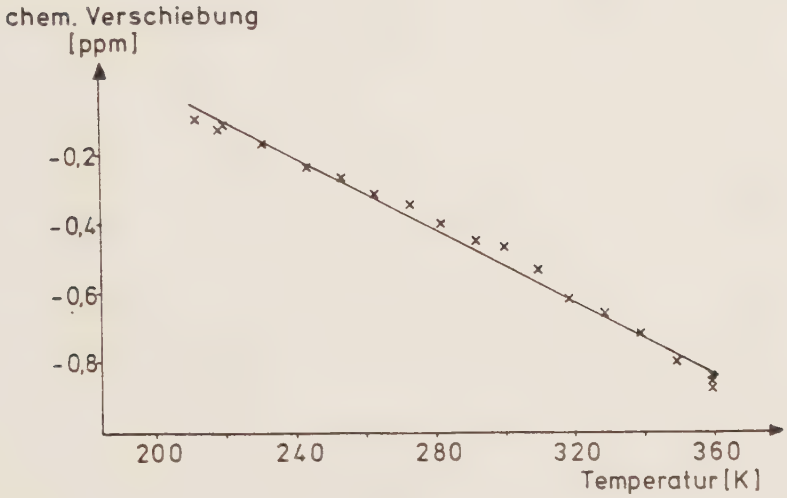


Abb. 5.2 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von Chloroform

5.1.3. Cyclohexan

Cyclohexan ist ein gebräuchliches Lösungsmittel. In der deuterierten Form wird es aufgrund seiner hohen Deuteronendichte vielfach als Locksubstanz verwendet. Der Temperaturbereich ist wegen des relativ hohen Schmelzpunktes auf 290 bis 350 K beschränkt. Den Verlauf der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung zeigt die Abbildung 5.3. Auch hier ergibt sich ein leicht gekrümmter Temperaturverlauf (siehe 5.1.2), es wurde jedoch aus Gründen der Vergleichbarkeit wie in den anderen Fällen eine Gerade als Ausgleichsfunktion herangezogen.
Der Temperaturkoeffizient ist

$$\beta = (-2.52 \pm 0.17) \cdot 10^{-3} \text{ ppm/K},$$

die Reststreuung ist s=0.0107 ppm, der Korrelationskoeffizient wurde zu r=0.9870 bestimmt.

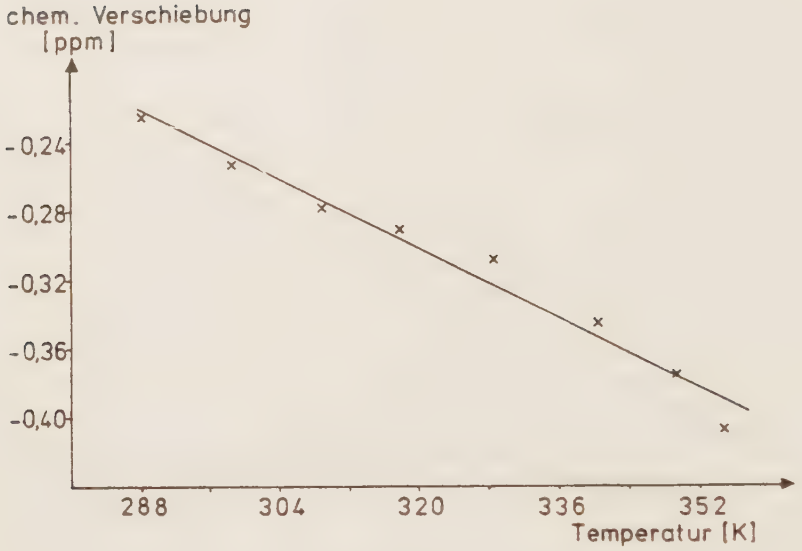


Abb. 5.3 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von Cyclohexan

5.1.4. Deuteriumoxid

Die absolute Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von D_2O ist wichtig zur genauen Ermittlung der anderen Temperaturverläufe, da bei von 25.0°C abweichender Locktemperatur die Lageänderung des D_2O-Signales in die Daten für die betreffende Substanz einzurechnen ist.

Die Kurve der Abbildung 5.4 wurde für D_2O bestimmt durch Temperierung von Cyclohexan im Probenrohr auf 25.0°C und Variation der Temperatur des Lockmittels D_2O. Dabei wurde jeweils die Lageänderung des ^{13}C-Signales von Cyclohexan bei Änderung der Temperatur des Lockmittels gemessen. Diese Lageänderung ist verursacht durch die Lageänderung des Deuteriumsignales von D_2O aufgrund seiner Temperaturabhängigkeit. Man erhält so indirekt

die gewünschte Temperaturabhängigkeit.
Die Meßbedingungen sind die gleichen wie bei der Cyclo=hexanmessung, der Temperaturkoeffizient für das Deuteriumsignal ergab sich zu

$$\beta = (-15.43 \pm 0.89) \cdot 10^{-3} \text{ ppm K},$$

die Reststreuung ist s= 0.023 ppm, der Korrelations=koeffizient ist r=0.9951.

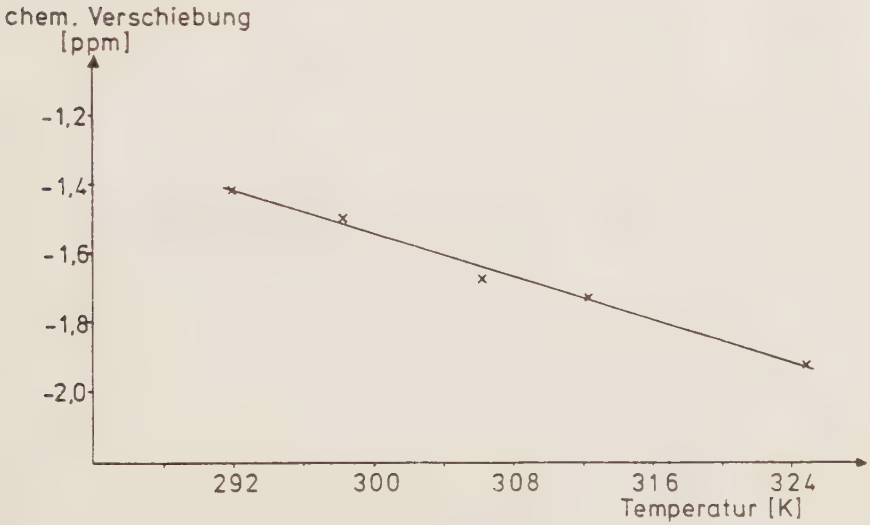


Abb. 5.4 : Temperaturabhängigkeit der ^{2}H-chemischen Verschiebung von Deuteriumoxid

5.1.5. Benzol

Als Vertreter der aromatischen Lösungs- und auch Lockmittel wurde Benzol vermessen. Abbildung 5.5 gibt die Temperatur=abhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung an.

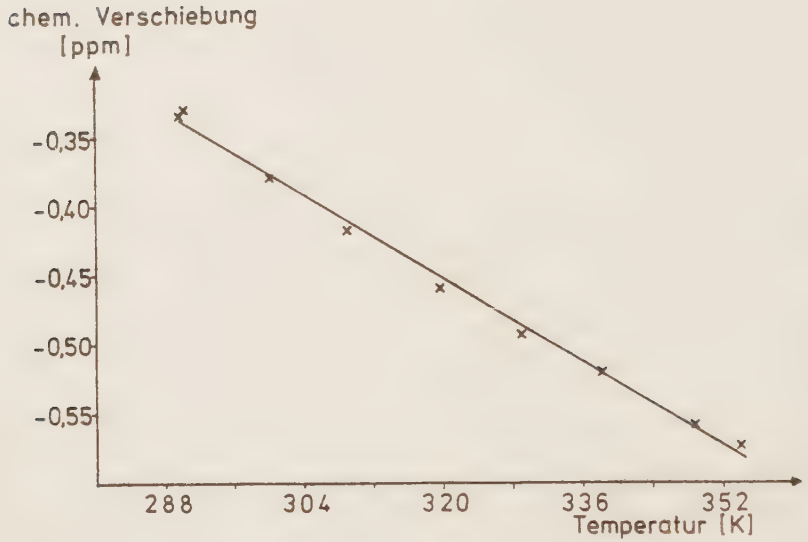


Abb. 5.5 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von Benzol

Der gemessene Temperaturkoeffizient ist

$$\beta = (-3.75 \pm 0.10) \cdot 10^{-3} \text{ppm/K}$$

Die Reststreuung ist s = 0.007 ppm, der Korrelationskoeffizient ist r = 0.9973.

5.1.6. Aceton

Ein polares Lösungsmittel in der ^{13}C-Spektroskopie ist Aceton. Es zeigt im Spektrum zwei Signale, die einen erheblichen Unterschied in ihrer Temperaturabhängigkeit aufweisen. Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse der Messung. Die Linien im Spektrum sind mit den Meßbedingungen (Anhang A.8) mehrfach hin- und hergespiegelt. Dies ließ sich zum Erreichen einer möglichst kleinen Sweepweite und daraus folgend einer möglichst großen Empfindlichkeit wegen des

großen Linienabstandes nicht vermeiden.

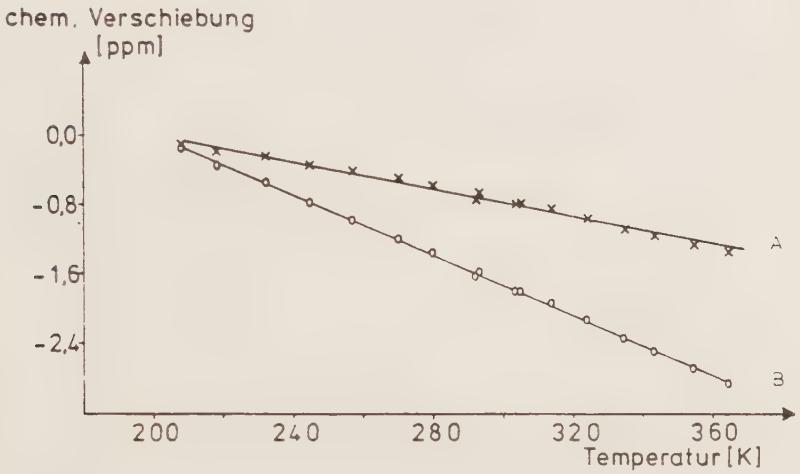


Abb. 5.6 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von Aceton (A Methyllinie, B Carbonyllinie)

Zur Umrechnung der Rohdaten in Frequenzen mußte daher Gleichung (4.12) modifiziert werden. Gleichungen (5.7) erfüllen die Umrechnungsbedingungen:

a) für Methyllinie

$$\Delta_D = f_D + f_{OF} - \left(\frac{(K-A)}{2 \cdot D \cdot K} + \frac{1}{2 \cdot D} \right) \qquad (5.7)a$$

b) für Carbonyllinie

$$\Delta_D = f_D + f_{OF} + \left(\frac{(K-A)}{2 \cdot D \cdot K} + \frac{1}{2 \cdot D} \right) \qquad (5.7)b$$

mit K = Länge des Realteils des Spektrums in Kernspeicheradressen

A = Kernspeicheradresse des Linienmaximums

f_{OF} = Offsetfrequenz für Hf-Impuls (Hz)

f_D = 23 630 000 Hz, Grundfrequenz für ^{13}C

D = Dwelltime (µs)

Die Temperaturkoeffizienten ergaben sich im Temperatur=
bereich von 210 bis 370 K zu:

$$\beta_{CH_3} = (-7.70 \pm 0.26) \cdot 10^{-3} \text{ppm/K}$$
$$\beta_{C=O} = (-17.25 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} \text{ppm/K}$$

Die anderen Parameter waren

a) für die Methyllinie : Reststreuung s = 0.049 ppm
Korrelationskoeff. r = 0.9908

b) für die Carbonyllinie: Reststreuung s = 0.023 ppm
Korrelationskoeff. r = 0.9996

5.1.7. Methanol

Schließlich wurde Methanol als eine Substanz vermessen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt ist und die konformativ einheitlich auftritt. Abbildung 5.7 zeigt die Meßergebnisse.

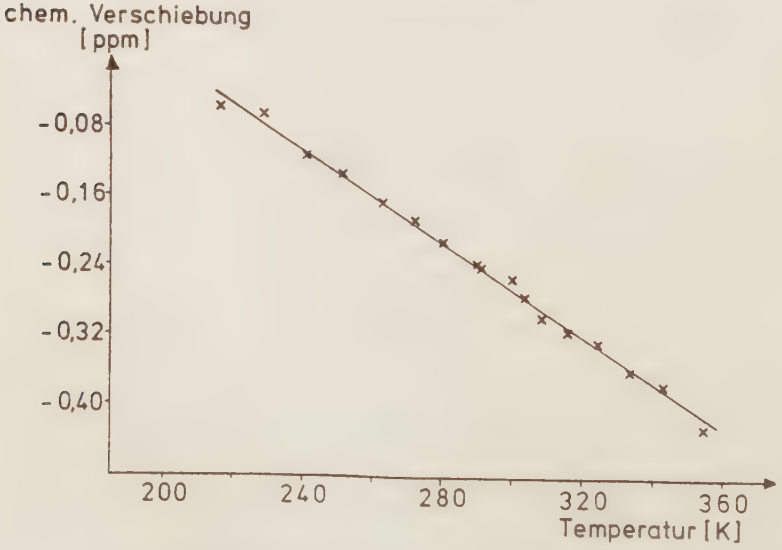


Abb. 5.7 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von Methanol

Der Temperaturkoeffizient ergab sich für Methanol zu

$$\beta = (-2.65 \pm 0.04) \cdot 10^{-3} \text{ppm/K}$$

Die Reststreuung war s = 0.0075 ppm, der Korrelations=koeffizient wurde zu r= 0.9980 bestimmt.

5.1.8. Zusammenfassung

Abbildung 5.8 zeigt eine Zusammenfassung der in den vorherigen Abschnitten angegebenen Ergebnisse. Hinzugefügt wurde das Ergebnis für Schwefelkohlenstoff als ein ebenfalls häufig gebrauchtes Lösungsmittel in der ^{13}C-Spektroskopie.
Die Größe der Temperaturkoeffizienten ist am geringsten für unpolare und ungespannte Systeme wie Cyclohexan oder Benzol, am größten für sehr polare Kohlenstoffe wie dem Carbonylkohlenstoff beim Aceton. Der Kohlenstoff mit einem elektronegativen Substituenten (Chloroform) liegt in der Größenordnung des Temperatureffektes in der Mitte. Auffällig ist die relativ große Temperaturabhängigkeit für TMS als ein ungespanntes, unpolares und hochsymmetrisches Molekül. Für nähere Einzelheiten bezüglich der Zusammen=hänge zwischen der Größe des Effektes und konformativen Gegebenheiten sei auf Abschnitt 6 hingewiesen.

Zur Untersuchung, ob die gemessenen Temperaturkoeffizienten signifikant voneinander verschieden sind, besonders bei sehr ähnlichen Größen - z.B. Cyclohexan und Methanol, Abb. 5.8 - wurde ein t-Test durchgeführt. Die Berechnung der Prüfgröße und die verglichenen Substanzen sind am Ende dieses Abschnittes aufgeführt.

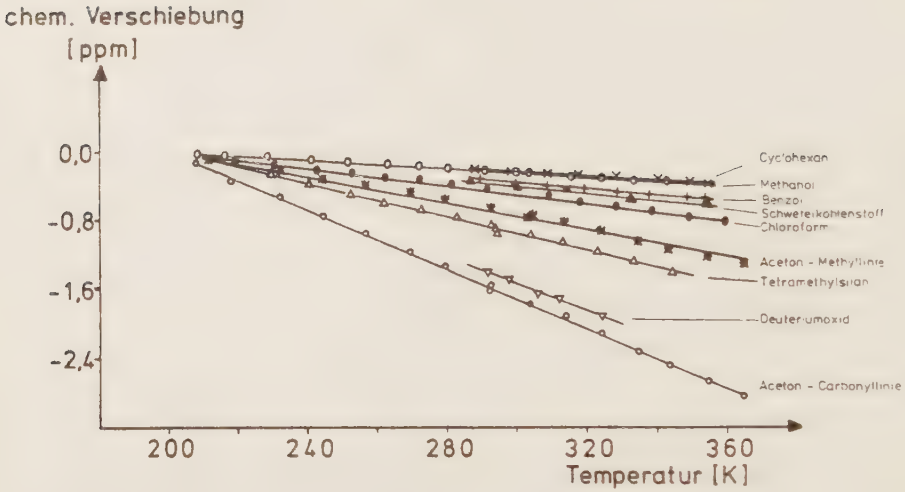


Abb. 5.8 : Temperaturabhängigkeiten der ^{13}C-chemischen Verschiebungen für die beobachteten Substanzen sowie der ^{2}H-chemischen Verschiebung für Deuteriumoxid.

Tabelle 5.1 gibt die Temperaturkoeffizienten, die Rest= streuung der Anpassung s und die Streuung der Temperatur= koeffizienten s_b an:

Substanz	Temp.-bereich von (K)	bis (K)	Koeffizient $d\delta/dT \cdot 10^3$ (ppm/K)	$s_b \cdot 10^3$ (ppm/K)	$s \cdot 10^1$ (ppm)
TMS	213	345	-9.65	0.155	0.223
Chloroform	212	359	-5.20	0.124	0.272
Cyclohexan	288	355	-2.52	0.167	0.107
Benzol	289	353	-3.76	0.104	0.071
Aceton-CH_3	208	365	-7.70	0.262	0.495
Aceton-C=O	208	365	-17.25	0.121	0.228
Methanol	208	355	-2.65	0.042	0.075
CS_2	285	355	-4.21	0.247	0.132
Deuteriumoxid	292	325	-13.43	0.889	0.227

Tab. 5.1 : Meßergebnisse - Temperaturkoeffizienten

Die Prüfgröße für den t-Test berechnet sich nach (102):

$$t = \frac{|\beta_i - \beta_j|}{\sqrt{\frac{s_i^2(n_i-2)+s_j^2(n_j-2)}{n_i+n_j-4} \cdot \left[\frac{1}{Q_{x_i}} + \frac{1}{Q_{x_j}}\right]}} \qquad (5.8)$$

wobei

$$Q_{x_i} = \left(\frac{s_i}{s_{b_i}}\right)^2 \quad ; \quad Q_{x_j} = \left(\frac{s_j}{s_{b_j}}\right)^2$$

mit β_i, β_j durch Regression ermittelte Koeffizienten für die Temperaturabhängigkeiten der Substanzen i und j

s_i, s_j Reststreuungen für Substanzen i und j

n_i, n_j Anzahl der Meßpunkte

s_{b_i}, s_{b_j} Streuung für Koeffizienten β_i und β_j

Die Nullhypothese ist

$$\beta_1 = \beta_2 \qquad (5.9)$$

Es muß ein zweiseitiger Test durchgeführt werden, um die Alternativhypothese

$$\beta_1 \neq \beta_2 \qquad (5.10)$$

zu überprüfen.
Der t-Test wurde durchgeführt für die folgenden Vergleiche:

a) Methanol - Cyclohexan
b) Schwefelkohlenstoff - Benzol
c) Methanol - Benzol
d) Aceton-CH_3 - TMS
e) Schwefelkohlenstoff - Chloroform

Die entspricht den am nächsten zusammenliegenden Geraden in der Abbildung 5.8 .

Die Ergebnisse sind:

a) $t=0.921 < t_{0.05;22;zweiseitig} = 2.074$

Die Nullhypothese kann auf dem 5%-Niveau nicht abgelehnt werden.

---

b) $t=2.027 < t_{0.05;10;zweiseitig} = 2.228$

Die Nullhypothese kann auf dem 5%-Niveau nicht abgelehnt werden.

$t=2.027 > t_{0.10;10;zweiseitig} = 1.812$

Die Nullhypothese kann auf dem 10%-Niveau abgelehnt werden.

---

c) $t=9.637 > t_{0.05;23;zweiseitig} = 2.069$

Die Nullhypothese ist auf dem 5%-Niveau abzulehnen.

---

d) Hier sind die Restvarianzen ungleich, d.h.

$$s_i^2/s_j^2 > F_{(n_i-2;n_j-2;0.10)}$$

Deshalb ist die Prüfgröße nur approximativ zu ermitteln (siehe (102)), und zwar nach

$$z = \frac{|\beta_i - \beta_j|}{\sqrt{\frac{s_i^2}{Q_{x_i}} + \frac{s_j^2}{Q_{x_j}}}} \qquad (5.11)$$

Die Zahl der Freiheitsgrade berechnet sich dann zu

$$v = \frac{1}{\frac{c^2}{n_i-2} + \frac{(1-c)^2}{n_j-2}} \qquad (5.12)$$

mit

$$c = \frac{s_i^2/Q_{x_i}}{\frac{s_i^2}{Q_{x_i}} + \frac{s_j^2}{Q_{x_j}}} \qquad (5.13)$$

wobei $n_i \leq n_j$ sein muß.

Es ergibt sich so für diesen Vergleich

$z = 6.397 > t_{0.05;\upsilon;\text{zweiseitig}} = 2.064 \quad (\upsilon = 23.9 \approx 24)$

Die Nullhypothese ist auf dem 5%-Niveau abzulehnen.

---

e) Auch hier sind die Restvarianzen ungleich, entsprechend d) ergibt sich

$z = 3.58 > t_{0.05;\upsilon;\text{zweiseitig}} = 2.571 \quad (\upsilon = 4.65 \approx 5)$

Die Nullhypothese ist auf dem 5%-Niveau abzulehnen.

Die Ergebnisse des t-Testes zeigen, daß lediglich die Temperaturkoeffizienten von Methanol und Cyclohexan nicht voneinander unterschieden werden können, alle anderen Koeffizienten sind signifikant voneinander verschieden, im Fall b) für Schwefelkohlenstoff-Benzol ist diese Signifikanz nur auf dem 10%-Niveau vorhanden.

5.2 Binäre Gemische

Ausgehend von den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts für Reinsubstanzen wurde der Einfluß von Lösungsmitteln auf die absolute Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung untersucht.
Im Normalfall der Messung ist die zu untersuchende Probe mit anderen Substanzen (z.B. Lock- oder Lösungsmittel) vermischt und es ist bekannt, daß dies eine Reihe von unterschiedlichen Einflüssen auf die chemische Verschiebung hat (z.B. Anisotropieeffekte, H-Brückenbindungseffekte).

Der Einfluß der intermolekularen Wechselwirkungen in Gemischen auf die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung wurde an zwei Systemen untersucht:

System - Cyclohexan - Tetramethylsilan
- Cyclohexan - Aceton.

Cyclohexan ist die Substanz mit dem kleinsten beobachteten Temperaturkoeffizienten (siehe Abschnitt 5.1.3 und 5.1.8), Aceton und Tetramethylsilan haben von allen untersuchten Substanzen die größten Temperaturabhängigkeiten in ihrer ^{13}C-chemischen Verschiebung (siehe 5.1.6, 5.1.1 und 5.1.8), Aceton ist eine polare, Tetramethylsilan eine unpolare Substanz.

Die erwarteten Auswirkungen der intermolekularen Wechselwirkungen auf die chemischen Verschiebungen sollten daher besonders groß und gut erfaßbar sein. Außerdem enthält das Acetonmolekül zwei chemisch sehr unterschiedliche Kohlenstoffatome mit verschiedener Temperaturabhängigkeit ihrer chemischen Verschiebung im Gegensatz zum TMS-Molekül, sodaß die Wechselwirkung mit einem Lösungsmittelmolekül wie Cyclohexan sich hier unterschiedlich auswirken sollte.

Die Herstellung der Proben erfolgte wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. Die endgültige Zusammensetzung der Gemische nach dem Abschmelzen wurde nach erfolgter Versiegelung der NMR-Röhrchen durch Aufnahme und Integration der ^{1}H-NMR-Spektren ermittelt.

5.2.1. Aceton-Cyclohexan

Abbildung 5.9 zeigt die Ergebnisse für Cyclohexan. Der Absolutwert für den Temperaturkoeffizienten nimmt von $2.52 \cdot 10^{-3}$ppm/K für die Reinsubstanz auf $2.73 \cdot 10^{-3}$ppm/K für das Gemisch mit 18.5 Vol.-% Anteil Cyclohexan und schließlich auf $5.17 \cdot 10^{-3}$ppm/K für das Gemisch mit 43.5 Vol.-% zu.

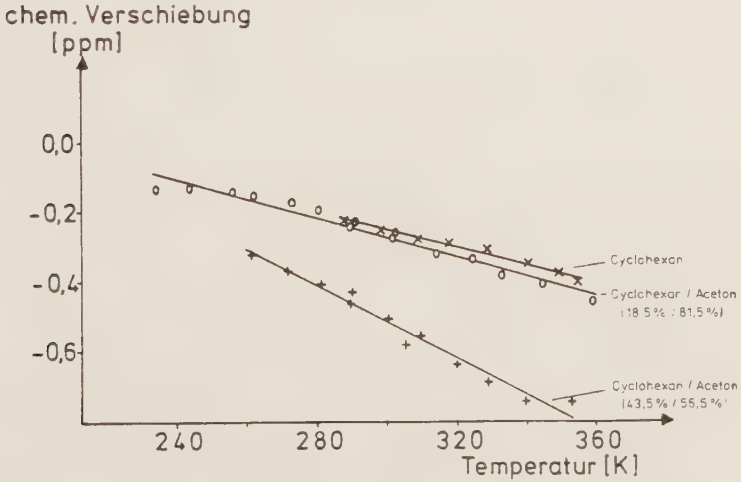


Abb. 5.9 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung für Cyclohexan in Gemischen mit Aceton

Die Temperaturkoeffizienten im Gemisch sind also größer als in der Reinsubstanz. Dies ist auch für Aceton der Fall, wie die Ergebnisse in Abbildung 5.10 und 5.11 zeigen.

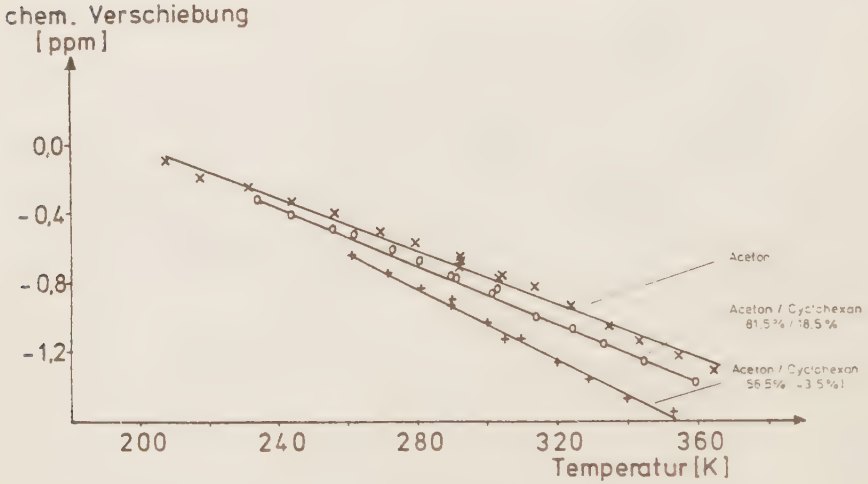


Abb. 5.10 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung für Aceton-CH_3 in Gemischen mit Cyclohexan

Die Absolutwerte der Temperaturkoeffizienten für beide Aceton-Signale nehmen mit wachsendem Acetonanteil im Gemisch monoton ab (siehe Tab. 5.2), während dieser gleichförmige Abfall bei Cyclohexan nicht gegeben ist. Hier nimmt der Absolutwert des Temperaturkoeffizienten zunächst mit wachsendem Cyclohexananteil zu, dann aber wieder ab und ist für die Reinsubstanz am kleinsten (Tab. 5.2).

Tabelle 5.2 faßt die Ergebnisse für das System Cyclohexan-Aceton zusammen.

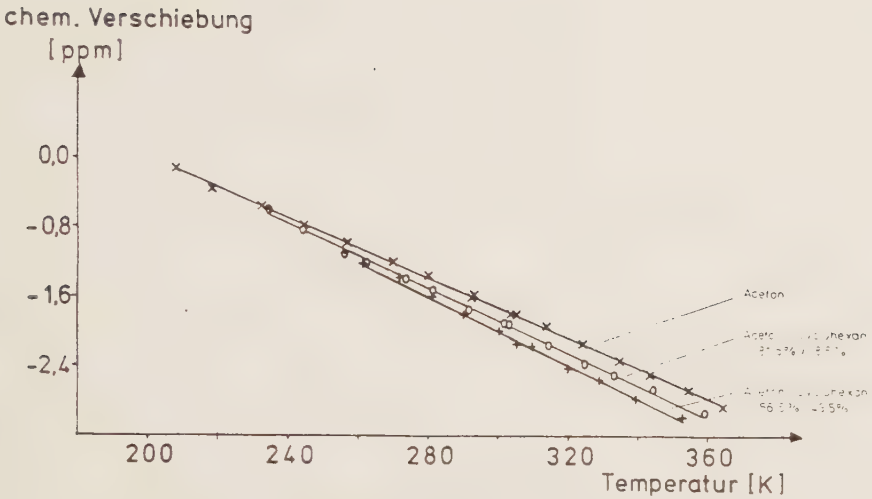


Abb. 5.11 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung für Aceton-C=O in Gemischen mit Cyclohexan

^{13}C-Signal	Konz. (Vol.-%)	Koeff. $B \cdot 10^3$ (ppm/K)	$s_B \cdot 10^3$ (ppm/K)	Korr.-koeffizient r
Cyclohexan	13.5	-2.73	0.2099	0.9837
	43.5	-8.17	0.2744	0.9862
	100.0	-2.52	0.1673	0.9870
Aceton-CH_3	56.5	-10.40	0.2521	0.9968
	81.5	-8.59	0.1650	0.9976
	100.0	-7.70	0.2424	0.9938
Aceton-C=O	56.5	-19.81	0.4102	0.9979
	81.5	-18.71	0.3941	0.9971
	100.0	-17.25	0.1209	0.9996

Tab. 5.2 : Temperaturkoeffizienten für System Aceton-Cyclohexan

5.2.2. Tetramethylsilan-Cyclohexan

Die Ergebnisse für Cyclohexan in diesem binären System sind ähnlich wie für das Aceton-Cyclohexan-System. Abbildung 5.12 zeigt die Temperaturverläufe.

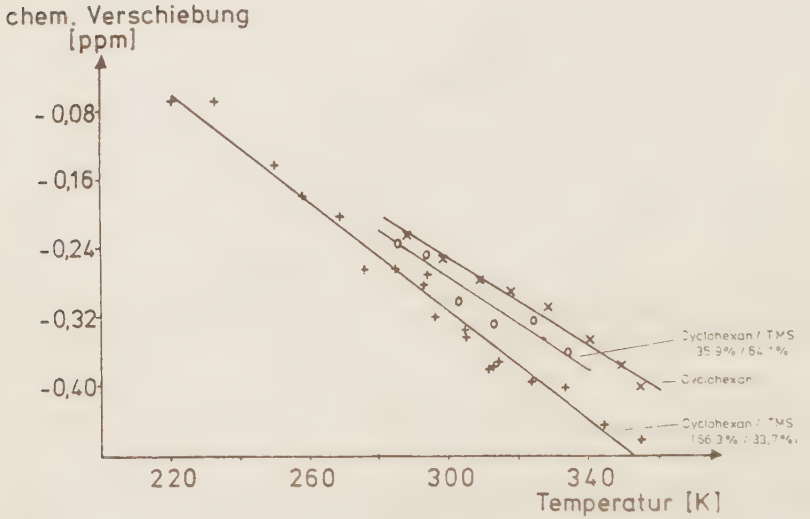


Abb. 5.12 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung für Cyclohexan in Gemischen mit Tetramethylsilan

Die Temperaturabhängigkeit ist für die Reinsubstanz am geringsten, die Temperaturkoeffizienten der Gemische sind größer, sie durchlaufen mit steigendem Cyclohexananteil ein Maximum (Tab. 5.3).
Bei Tetramethylsilan zeigt sich im Vergleich zu Aceton ein gegenteiliger Konzentrationsverlauf der Temperatur= koeffizienten:
Ihr Absolutwert nimmt ausgehend vom Gemisch mit kleinstem TMS-Anteil zu und erreicht für die Reinsubstanz den größten Wert.

In Abbildung 5.13 ist das Ergebnis dargestellt, Tabelle 5.3 faßt die Ergebnisse für dieses System zusammen.

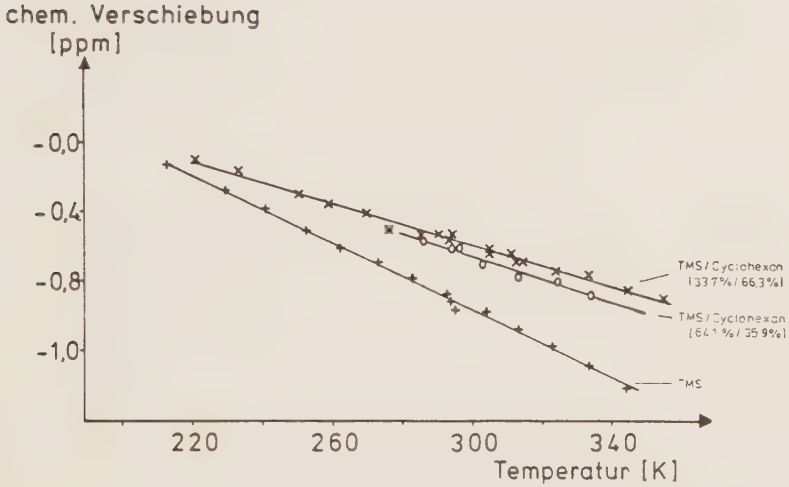


Abb. 5.13 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung für Tetramethylsilan in Gemischen mit Cyclohexan

^{13}C-Signal	Konzentration (Vol.-%)	Koeff. $\beta \cdot 10^3$ (ppm/K)	$s_\beta \cdot 10^3$ (ppm/K)	Korr.-koeff. r
Cyclohexan	35.9	-2.56	0.5627	0.9153
	66.3	-3.16	0.1533	0.3795
	100.0	-2.52	0.1673	0.9870
TMS	33.7	-5.94	0.1656	0.9931
	64.1	-6.38	0.5315	0.9864
	100.0	-9.65	0.1551	0.9983

Tab. 5.3 : Temperaturkoeffizienten für Gemische TMS-Cyclohexan

Die Ergebnisse für beide binäre Gemische zeigen, daß die Wechselwirkungen zwischen Solvens und Solvat einen meßbaren Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung haben. Dies muß bei Temperatur= abhängigkeitsmessungen berücksichtigt werden. Hinsichtlich der Interpretation der beobachteten Effekte sei auf Abschnitt 6 hingewiesen.

5.3 Homologe Reihen

Es wurden die in den folgenden Abschnitten behandelten homologen Reihen gemessen, um systematische Temperatur=effekte untersuchen zu können und um über diese Systematik auf strukturelle Gegebenheiten rückzuschließen, die für die beobachtete Temperaturabhängigkeit verantwortlich sind. Es wurden ausgewählt

- die Reihe der Chlormethane von Methylchlorid bis Chloroform
- die homologe Reihe der Cycloalkane von Cyclopentan bis Cyclooctan
- die homologe Reihe der n-Alkane von n-Pentan bis n-Decan.

Bei den Chlormethanen handelt es sich um Substanzen, die einen elektronenziehenden Substituenten am Kohlenstoff haben. Dieser Substituent hat einen entscheidenden Einfluß auf die elektronische Umgebung des Kohlenstoffs, was eine Modifizierung der Temperatureffekte bezüglich nicht substituierter Kohlenwasserstoffe bewirken sollte (siehe Gleichung (2.1) bzw. (2.11)). Hinzu kommt das magnetische Quadrupolmoment des Chloratoms als ein weiterer Faktor.

Die Cycloalkane ab einer Kohlenstoffzahl von sechs sind ungespannte, konformativ weitgehend einheitliche Ring=systeme, die einen Vergleich ermöglichen zur Reihe der offenkettigen Kohlenwasserstoffe und zu energiereicheren Ringsystemen, wie z.B. Benzol. Es sollte sich der Einfluß der Ringgröße auf die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung zeigen, die durch die verschiedene Ring=spannung der hier betrachteten Substanzen bedingt sein sollte.

Die Reihe der offenkettigen n-Alkane ist eine Substanz=klasse, die verschiedene ^{13}C-Signale im Molekül aufweist und die eine Untersuchung der konformativen Änderungen bei Temperaturvariation ermöglichen sollte. Besonders

trans-gauche-Konformationsänderungen sind bei Temperatur= änderung zu erwarten, die sich in einem unterschiedlichen Verhalten der chemischen Verschiebungen der einzelnen Kohlenstoffe äußern sollte.
Im folgenden sind nun die Ergebnisse angegeben.

5.3.1 Chlormethane

Die bei dieser Substanzklasse gemessenen Temperaturab= hängigkeiten lassen sich wie die in Abschnitt 5.1 abge= handelten Ergebnisse durch Geraden mit negativer Steigung darstellen. Dies ist in Abbildung 5.14 gezeigt. Der für Methylchlorid erfaßte geringe Temperaturbereich von 210 bis 275 K liegt an dem niedrigen Siedepunkt der Substanz von Kp=248.9 K. Da im abgeschmolzenen NMR-Rohr gemessen wurde, mußte eine zu starke Drucksteigerung vermieden werden, um das Röhrchen vor dem Zerplatzen zu bewahren. Deshalb wurde die maximale Temperatur relativ niedrig gehalten.

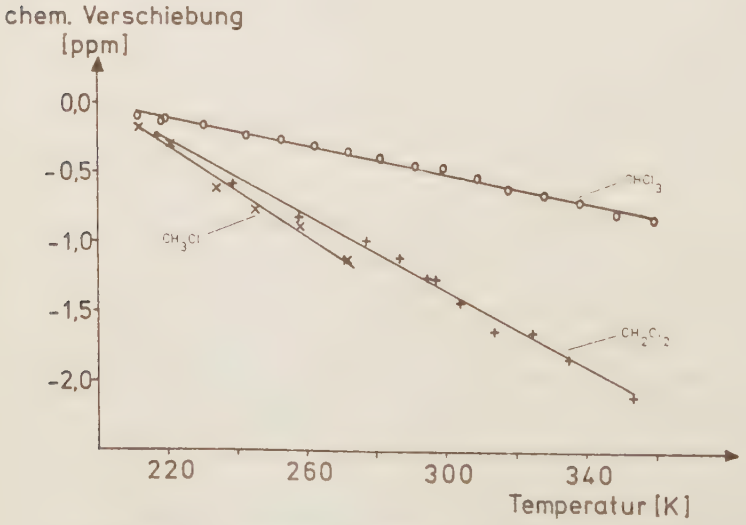


Abb. 5.14 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung der Chlormethane

Wie die Ergebnisse in Abb. 5.14 und in Tabelle 5.4 zeigen, ergibt sich mit steigendem Chloranteil im Molekül eine Abnahme der Temperaturabhängigkeit.

Tabelle 5.4 zeigt die Temperaturkoeffizienten, die Streuung der Koeffizienten s_b sowie die Reststreuung s der Anpassung und den Korrelationskoeffizienten r:

	$d\delta/dT \cdot 10^3$ (ppm/K)	$s_b \cdot 10^3$ (ppm/K)	s (ppm)	r
$CHCl_3$	-8.20	0.124	0.027	0.9951
CH_2Cl_2	-13.46	0.463	0.032	0.9941
CH_3Cl	-15.72	1.226	0.080	0.9880

Tab. 5.4 : Temperaturkoeffizienten, Standardabweichungen der Koeffizienten, Reststreuungen und Korrelationskoeffizienten für die Chlormethane

5.3.2. Cycloalkane

Die Ergebnisse für diese Substanzklasse zeigt die Abbildung 5.15. Auch hier lassen sich die Temperaturabhängigkeiten durch Geraden darstellen. Ihre Steigungen, die Streuung s_b des Temperaturkoeffizienten, die Reststreuung s der Anpassung, sowie den Korrelationskoeffizienten zeigt die Tabelle 5.5

	$d\delta/dT \cdot 10^3$ (ppm/K)	$s_b \cdot 10^3$ (ppm/K)	s (ppm)	r
Cyclopentan	-4.81	0.132	0.021	0.9943
Cyclohexan	-2.52	0.167	0.011	0.9951
Cycloheptan	-2.13	0.086	0.083	0.9920
Cyclooctan	-1.19	0.214	0.018	0.9886

Tab. 5.5 : Temperaturkoeffizienten, Standardabweichungen der Koeffizienten, Reststreuungen und Korrelationskoeffizienten für die Cycloalkane

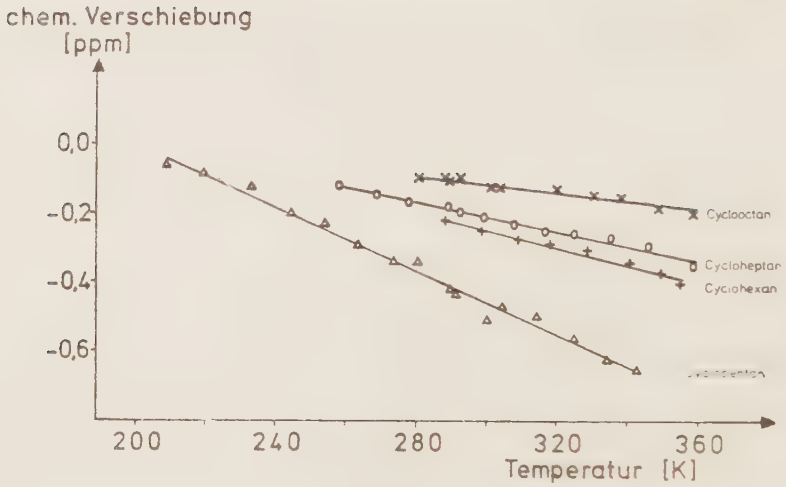


Abb. 5.15 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung der cyclischen Kohlenwasserstoffe

5.3.3. n-Alkane

Die absolut bestimmten Temperaturabhängigkeiten für diese Substanzgruppe lassen sich nicht mehr wie in den vorhergehenden Fällen durch Geraden beschreiben. Es zeigt sich, daß eine Funktion

$$\delta = \frac{A}{T} + B \qquad (5.14)$$

mit den Parametern A, B und T als der absoluten Temperatur die gemessenen Temperaturabhängigkeiten sehr gut annähert.

Die Koeffizienten A und B wurden auf zwei Arten angepaßt: einmal entsprechend der Gleichung (5.14) durch eine iterative Gauß-Newton-Prozedur und zum anderen durch einen linearen Least-Squares Fit gegen 1/T mit A als Steigung und B als Achsenabschnitt (siehe Beginn des Abschnittes 5). Die Ergebnisse beider Anpaßverfahren sind identisch, sie sind in Tabelle 5.6 angegeben.

	A (K·ppm)	s_A	B (ppm)	s_B	s
n-Pentan-1-CH_3	532.30	18.72	-3.1413	0.0695	0.036
n-Pentan-2-CH_2	637.64	12.76	-3.0167	0.0474	0.024
n-Pentan-3-CH_2	436.27	11.86	-2.1607	0.0440	0.023
n-Hexan-1-CH_3	572.77	19.59	-2.8597	0.0711	0.039
n-Hexan-2-CH_2	601.39	14.68	-2.4836	0.0554	0.029
n-Hexan-3-CH_2	539.95	14.01	-2.6705	0.0509	0.028
n-Heptan-1-CH_3	623.63	10.03	-3.0836	0.0354	0.023
n-Heptan-2-CH_2	554.12	7.34	-2.7365	0.0259	0.036
n-Heptan-3-CH_2	527.13	13.07	-2.6017	0.0461	0.030
n-Heptan-4-CH_2	745.12	15.38	-3.6913	0.0543	0.016
n-Octan-1-CH_3	536.43	17.76	-2.6446	0.0621	0.033
n-Octan-2-CH_2	485.39	21.38	-2.3891	0.0765	0.040
n-Octan-3-CH_2	485.36	27.07	-2.2895	0.0947	0.049
n-Octan-4-CH_2	624.07	30.14	-3.0835	0.1055	0.055
n-Nonan-1-CH_3	655.80	14.35	-3.2526	0.0503	0.026
n-Nonan-2-CH_2	621.65	9.61	-3.0814	0.0337	0.017
n-Nonan-3-CH_2	609.01	13.08	-3.0185	0.0459	0.024
n-Nonan-4-CH_2	786.26	16.32	-3.9039	0.0573	0.029
n-Nonan-5-CH_2	716.65	16.64	-3.5552	0.0584	0.030
n-Decan-1-CH_3	496.33	22.95	-2.4246	0.0786	0.034
n-Decan-2-CH_2	435.43	40.72	-2.1213	0.1359	0.060
n-Decan-3-CH_2	393.38	33.42	-1.9106	0.1115	0.049
n-Decan-4-CH_2	391.15	36.21	-2.6993	0.1208	0.053
n-Decan-5-CH_2	495.06	37.49	-2.4180	0.1251	0.055

Tab. 5.8 : Parameter für die Hyperbelanpassung der n-Alkane aus Gauß-Newton-Iteration

Abbildung 5.16 zeigt in einer Auftragung der chemischen Verschiebung gegen die Temperatur T den hyperbelförmigen Verlauf der Meßpunkte am Beispiel des n-Pentan, Abbildungen 5.17 bis 5.22 zeigen die Ergebnisse für alle n-Alkane in der linearisierten Form durch Auftragung gegen 1/T.

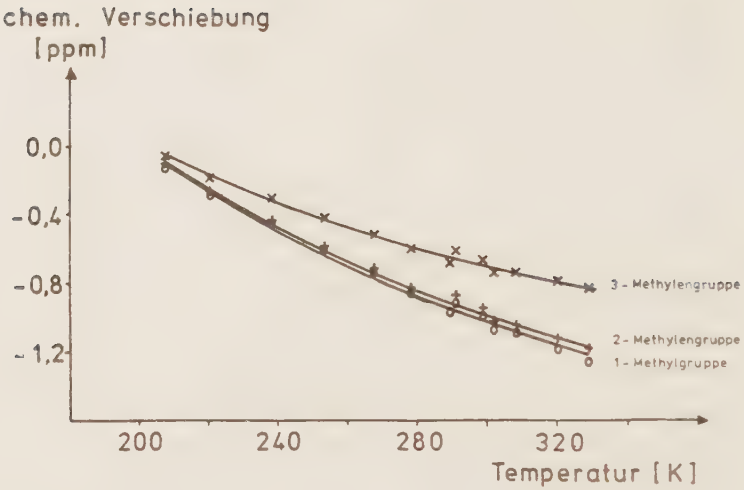


Abb. 5.16 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von n-Pentan (Auftragung gegen die absolute Temperatur T)

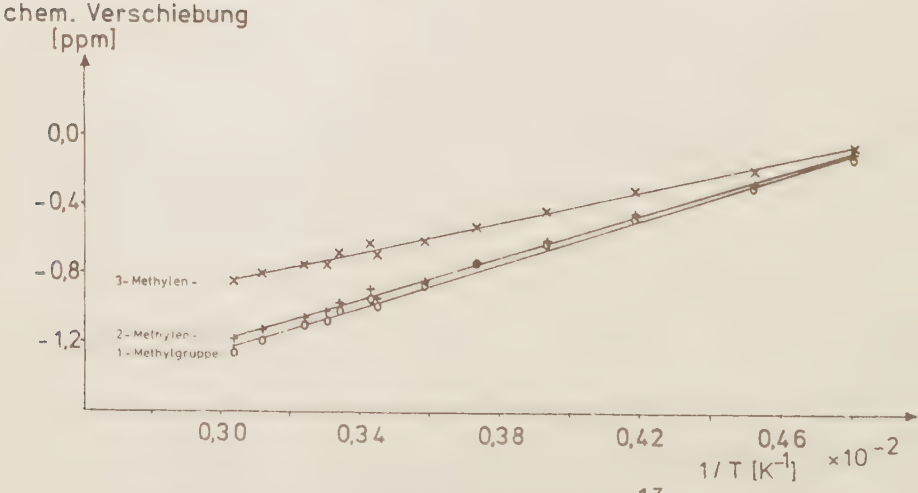


Abb. 5.17 : Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-chemischen Verschiebung von n-Pentan (Auftragung gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur 1/T)

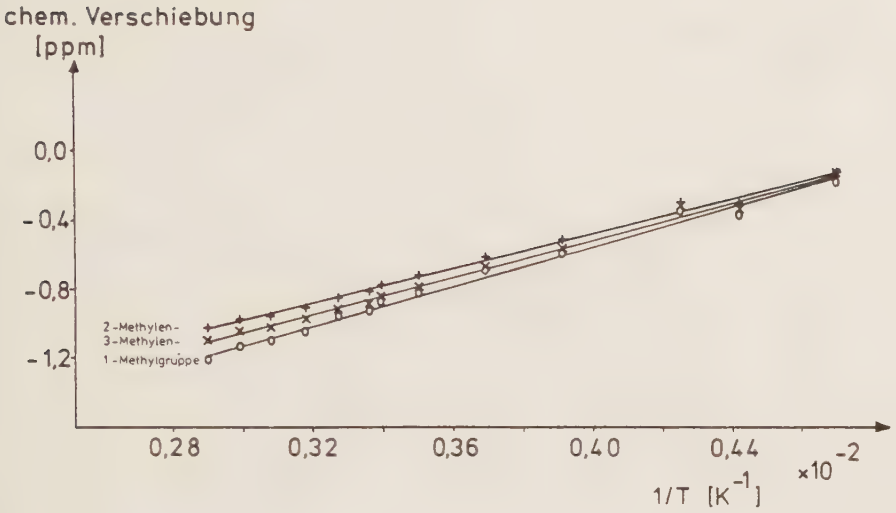


Abb. 5.18: ^{13}C-Temperaturabhängigkeit von n-Hexan

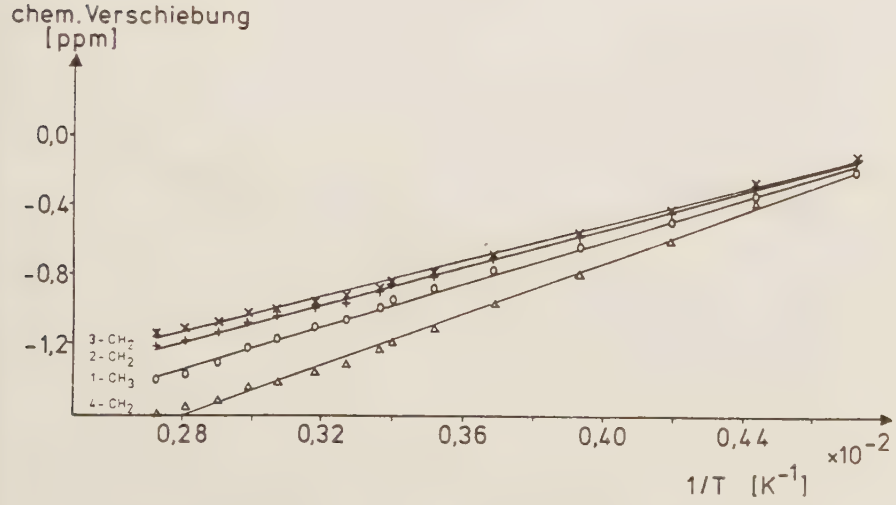


Abb. 5.19 : ^{13}C-Temperaturabhängigkeit von n-Heptan

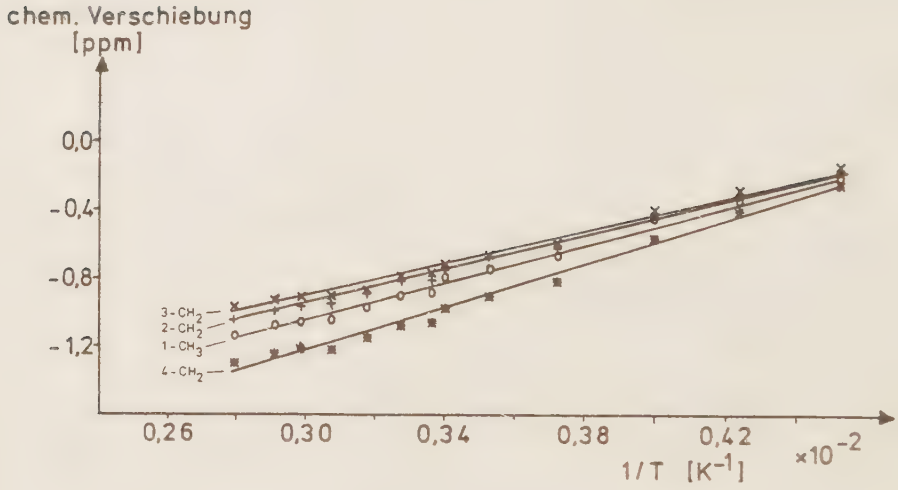


Abb. 5.20 : ^{13}C-Temperaturabhängigkeit von n-Octan

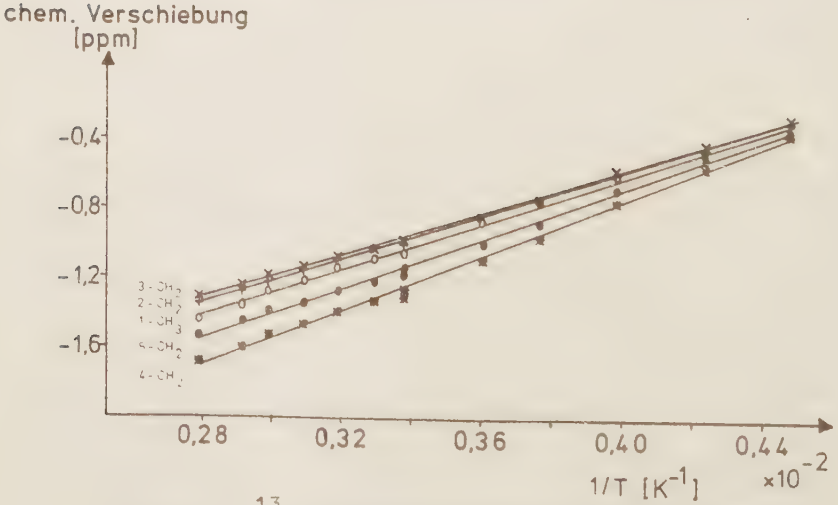


Abb. 5.21 : ^{13}C-Temperaturabhängigkeit von n-Nonan

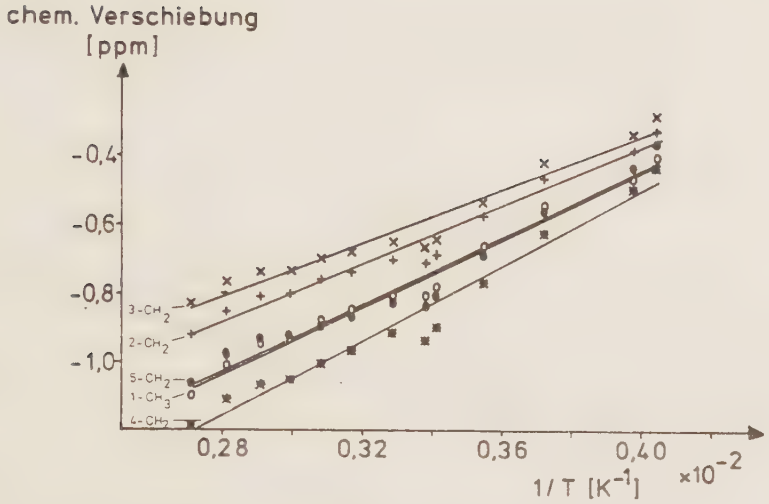


Abb. 5.22 : ^{13}C-Temperaturabhängigkeit von n-Decan

Allgemein ist ersichtlich, daß die absolut bestimmten Temperaturabhängigkeiten bei allen betrachteten n-Alkanen vom Kettenrand zur Kettenmitte hin zunächst abnehmen (Absolutwerte der Temperaturabhängigkeiten der 1-CH_3-Signale sind größer als die der 2-CH_2-Signale, und die sind größer als die der 3-CH_2-Signale).
Die Methylengruppen in 4-Stellung haben dann bei den betreffenden Substanzen (n-Heptan bis n-Decan) wieder eine größere Temperaturabhängigkeit. Dieses Kohlenstoff=signal hat bei allen n-Alkanen die größte Temperatur=abhängigkeit überhaupt (maximales A, siehe Tab. 5.6).

Die Temperaturabhängigkeit für die 5-Methylengruppen ist dann wieder etwas kleiner, sie liegt bei n-Nonan und n-Decan im Bereich des Wertes für die endständigen Methylgruppen. Zur Diskussion dieser Ergebnisse wird auf Kapitel 6 hingewiesen.

In den folgenden Auftragungen 5.23 bis 5.26 sind die Meßergebnisse für die verschiedenen in den n-Alkanen vorkommenden Kohlenstoffsorten einzeln aufgeführt:

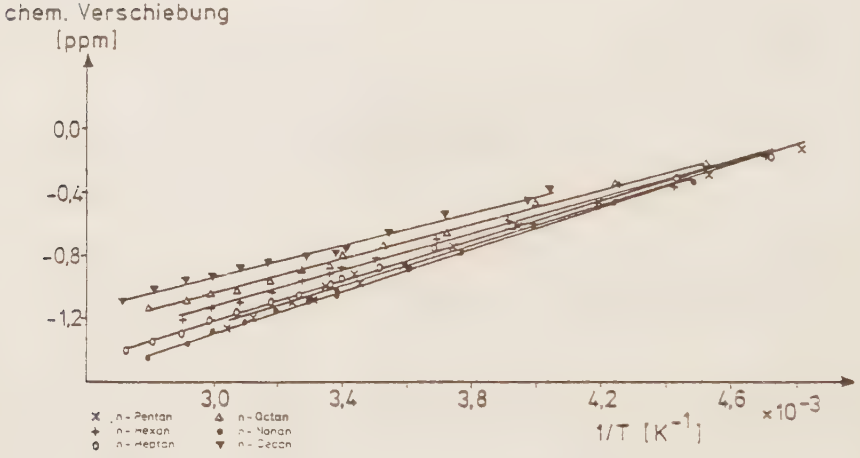


Abb. 5.23 : ^{13}C-Temperaturabhängigkeit bei n-Alkanen für Methylgruppen in endständiger Position

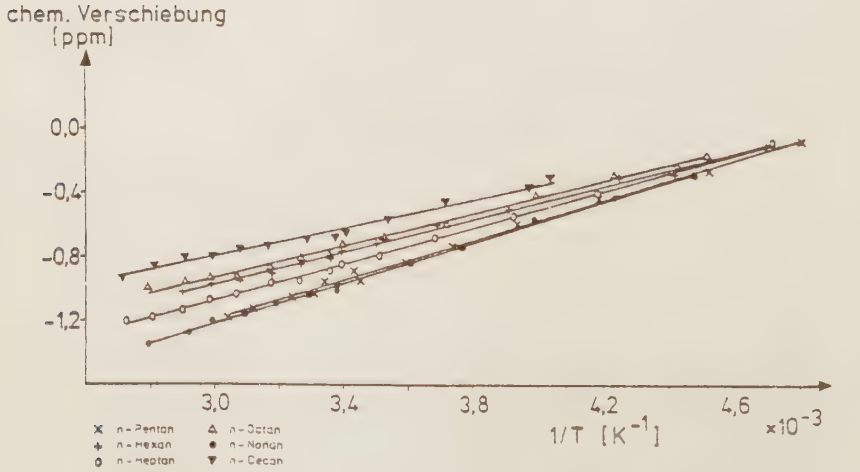


Abb. 5.24 : ^{13}C-Temperaturabhängigkeit bei n-Alkanen für Methylgruppen in 2-Stellung

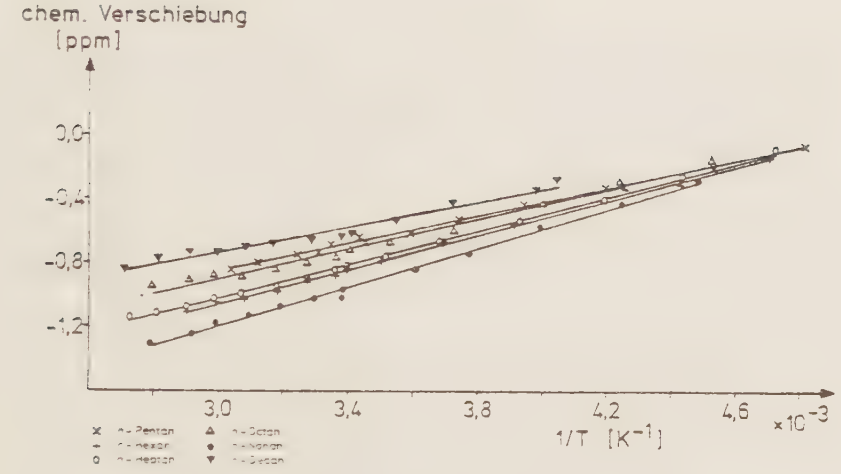


Abb. 5.25 : ^{13}C-Temperaturabhängigkeit bei n-Alkanen für Methylengruppen in 3-Stellung

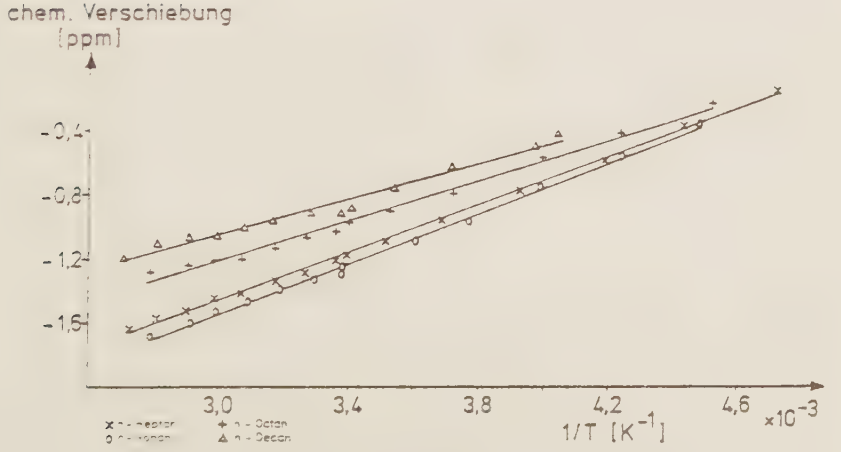


Abb. 5.26 : ^{13}C-Temperaturabhängigkeit bei n-Alkanen für Methylengruppen in 4-Stellung

Aus Abbildungen 5.23 bis 5.26 ergibt sich eine Systematik für die verschiedenen Kohlenstoffarten der n-Alkane: für die Gruppen in 1- und 2-Stellung (endständige Methyl= gruppe und Methylengruppe in 2-Position) sind die Absolutwerte der Temperaturabhängigkeiten größer bei den Substanzen mit ungerader Kohlenstoffzahl (n-Pentan, n-Heptan, n-Nonan) als bei denen mit gerader Kohlenstoff= zahl (Abb. 5.23 und 5.24). Die Temperaturabhängigkeit dieser Gruppen ist für n-Nonan am größten, für n-Decan am kleinsten.

Diese Systematik ist auch für die Methylengruppen in 4-Stellung gegeben (Abb. 5.26): n-Heptan und n-Nonan haben - in Absolutwerten - eine größere Temperatur= abhängigkeit als n-Octan und n-Decan, wiederum hat n-Nonan die größte Temperaturabhängigkeit, bei n-Decan ist sie am kleinsten.
Für die Methylengruppen in 3-Stellung ergibt sich ein ähnlicher systematischer Trend (Abb. 5.25); lediglich n-Pentan und n-Hexan fallen hier heraus.

Zur Untersuchung, ob ähnliche Temperaturkoeffizienten signifikant voneinander verschieden sind, wurde ebenso wie in Abschnitt 5.1.8 ein t-Test für die Koeffizienten durchgeführt. Die Prüfgröße t berechnet sich entsprechend Gleichung (5.8), die Nullhypothese ist in Gleichung (5.9) beschrieben.

Das Ergebnis des t-Testes zeigt die Tabelle 5.7. Getestet wurden nur die Koeffizienten A für die eng benachbart liegenden Kurven der Abbildungen 5.17 bis 5.22 (siehe Tabelle 5.6). Wie das Ergebnis zeigt, sind in der Mehr= zahl der Fälle die nahe beieinander liegenden Temperatur= koeffizienten aufgrund der Streuung der Meßwerte nicht signifikant voneinander zu unterscheiden, Einzelheiten sind aus Tabelle 5.7 zu entnehmen.

Vergleich d. Steigungen β von	mit	ν	t nach Gl.(5.8)	Tabellenwerte $t_{0,05}$	$t_{0,10}$	Ergebnis 5%	10%
Pentan-1-CH_3	Pentan-2-CH_2	19	1.089$^+$	2.093$^+$	1.729$^+$	-	-
Hexan-1-CH_3	Hexan-2-CH_2	20	2.913	2.086	1.725	+	+
Hexan-1-CH_3	Hexan-2-CH_2	20	1.405	2.086	1.725	-	-
Hexan-2-CH_2	Hexan-3-CH_2	20	1.851	2.086	1.725	-	+
Heptan-2-CH_2	Heptan-3-CH_2	26	1.693	2.056	1.706	-	-
Heptan-1-CH_3	Heptan-2-CH_2	24$^+$	5.593$^+$	2.064$^+$	1.711$^+$	+	+
Octan-2-CH_2	Octan-3-CH_2	22	5.760	2.074	1.717	+	+
Octan-1-CH_3	Octan-2-CH_2	22	1.814	2.074	1.717	-	+
Nonan-2-CH_2	Nonan-3-CH_2	22	0.774	2.074	1.717	-	-
Nonan-1-CH_3	Nonan-2-CH_2	20$^+$	1.977$^+$	2.086$^+$	1.725$^+$	-	+
Decan-1-CH_3	Decan-3-CH_2	18$^+$	0.223$^+$	2.101$^+$	1.734$^+$	-	-
Decan-2-CH_2	Decan-3-CH_2	22	0.317	2.074	1.717	-	-
Decan-1-CH_3	Decan-2-CH_2	17$^+$	1.843$^+$	2.110$^+$	1.740$^+$	-	+

Tab. 5.7 : t-Test zum Vergleich der gemessenen Temperaturkoeffizienten; ν = Zahl der Freiheitsgrade, - = Nullhypothese $\beta_1 = \beta_2$ kann nicht abgelehnt werden mit der entsprechenden Irrtumswahrscheinlichkeit; + = Nullhypothese kann auf dem entsprechenden Niveau abgelehnt werden. Die mit $^+$ indizierten Größen berechnen sich nach den Näherungsformeln (5.11),(5.12) und (5.13), da die Restvarianzen s_i^2 und s_j^2 ungleich sind (vgl. Abschn. 5.1.8)

6. Diskussion der Meßergebnisse

Die Diskussion und Interpretation der gefundenen Meßwerte wird in drei Abschnitte gegliedert. Zunächst einmal werden Übereinstimmungen und Unterschiede der Meßergebnisse mit Literaturdaten diskutiert. In einem zweiten Abschnitt wird - auf qualitativer Basis - eine Korrelation der beobachteten Effekte mit Strukturparametern versucht. Es sind mehrere Erklärungsansätze beschrieben, die zur Deutung der Effekte heranziehbar sind. Auch in der Literatur sind hierzu nur qualitative Betrachtungen durchgeführt worden, sodaß eine grundlegende Interpretation noch offensteht. In einem dritten Abschnitt ist schließlich eine wichtige Anwendung der Temperaturabhängigkeitsmessung näher erläutert. Es handelt sich um die Möglichkeit der Bestimmung von Konformerenshifts bei konformativ uneinheitlichen Systemen, wozu die n-Alkane gehören. Vergleiche mit Literaturgrößen sind angegeben, eine Wertung der Methode wird durchgeführt.

6.1 Vergleich mit Literaturdaten

6.1.1 Standardsubstanzen

Tabelle 6.1 zeigt eine vergleichende Aufstellung der gemessenen Ergebnisse und der aus der Literatur bekannten Daten. Die Temperaturkoeffizienten werden als Absolutwerte und als auf TMS bezogene Relativergebnisse angegeben, um einen Vergleich mit den Temperaturshifts, die in der Literatur z.T. relativ angegeben sind, zu ermöglichen. Die Relativwerte dieser Arbeit sind jedoch nur beschränkt mit denen anderer Autoren korrelierbar, da bei der eigenen Relativangabe der Lösungsmitteleffekt nicht berücksichtigt ist (die Messungen erfolgten nicht im Gemisch Probe-TMS, es sind nur rechnerisch ermittelte Differenzen angegeben).

Substanz	Temperaturkoeffizienten der chemischen Verschiebung bei ^{13}C-NMR-Spektren $d\delta/dT$ (10^{-3}ppm/K)		
	diese Arbeit		
	absolut	bezogen auf $d\delta/dT(TMS)=0$	Literaturangabe
TMS	-9.7	0	-9.87 (5) -4.1 (33) +12.0 (38)
Benzol	-3.8	+5.9	-4.1 (33)
Aceton-CH_3	-7.7	+2.0	
Aceton-C=O	-17.3	-7.6	
Methanol	-2.7	+7.0	-4.98 (5)
CS_2	-4.2	+5.5	
Chloroform	-5.2	+4.5	
CH_2Cl_2	-13.5	-3.8	
CH_3Cl	-15.7	-6.0	
Cyclopentan	-4.6	+5.1	
Cyclohexan	-2.5	+7.2	-3.2 (33) +3.0 (34) +2.5 (40)
Cycloheptan	-2.1	+7.6	+4.0 (34)
Cyclooctan	-1.2	+8.5	+3.0 (34)
D_2O	-15.4	-5.7	-10.4 (33)

Tabelle 6.1 : Vergleich der gemessenen Temperatur= koeffizienten mit Literaturdaten

Die Ergebnisse von Jackowski und Raynes (5) sind durch Messung gegen einen externen Lock im Probenrohr mit TMS in Deuteroaceton als Referenz- und Locksubstanz erhalten worden. Es sind absolute Temperaturabhängigkeiten angegeben - der Wert für den absoluten Temperaturshift von TMS wird aus einer privaten Mitteilung von Jameson entnommen : er zeigt mit $-9{,}87 \cdot 10^{-3}$ppm/K eine gute Übereinstimmung mit dem eigenen Ergebnis von $-9{,}7 \cdot 10^{-3}$ppm/K. Der Wert für Methanol stimmt ebenfalls gut überein mit den eigenen Werten. Es zeigt sich eine zunehmende Abschirmung des betrachteten ^{13}C-Kernes mit steigender Temperatur, d.h. das Signal wird zu höherem Feld verschoben.

Die Werte von Litchman und McLaughlin (33) sind eben= falls als absolute Temperaturshifts angegeben. Die Meß= anordnung der Autoren ist ein 10 mm-Probenrohr mit D_2O als Referenz- und Locksubstanz. Die Temperaturabhängig= keit von D_2O wird über die als bekannt - und als absolut gemessen - vorausgesetzte Temperaturabhängigkeit von ^1H in H_2O eliminiert, die die gleiche Größe wie bei D_2O haben soll. Der erhaltene Wert für die absolute Tempe= raturabhängigkeit von D_2O stimmt größenordnungsmäßig mit der eigenen Shiftänderung überein ($-10{,}4 \cdot 10^{-3}$ ppm/K gegen $-15{,}4 \cdot 10^{-3}$ ppm/K). Die Werte für Benzol ($-4{,}1 \cdot 10^{-3}$ ppm/K gegen $-3{,}75 \cdot 10^{-3}$ ppm/K) und Cyclohexan ($-3{,}2 \cdot 10^{-3}$ ppm/K gegen $-2{,}52 \cdot 10^{-3}$ ppm/K) zeigen ebenfalls gute Übereinstim= mung. In allen Fällen wird ein Hochfeldshift mit steigender Temperatur gemessen.

Im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen stehen die Werte von Schneider und Freitag (34). Sie messen die Temperatur= koeffizienten gegen TMS (intern) als Standard- und Hexafluorbenzol als ^{19}F-Locksubstanz (intern). Ihr Wert für TMS, absolut bestimmt nach der Jameson-Methode (siehe Abschnitt 2.1.3 bzw. (38),(24),(30)), zeigt mit $+12{,}0 \cdot 10^{-3}$ ppm/K einen Tieffeldshift mit steigender Temperatur, was den eigenen Ergebnissen diametral ent= gegensteht. Die Temperaturkoeffizienten für die anderen gemessenen Substanzen enthalten diesen TMS-Wert als Korrektur und weichen deshalb stark von den eigenen Ergebnissen ab.
Die Werte von Schneider und Freitag sind nicht a priori mit den eigenen Meßwerten zu vergleichen, da es sich um Messungen in Lösung handelt (Probensubstanz+TMS+Hexa= fluorbenzol) und durch intermolekulare Wechselwirkungen Einfluß auf die Temperaturabhängigkeiten ausgeübt wird

(siehe eigene Ergebnisse in Abschnitt 5.2). Hierdurch werden die Unterschiede in den Werten für Cyclohexan, Cycloheptan und Cyclooctan zu den eigenen Zahlen erklärlich.

Auch Cheng und Bovey (40) beschreiben unter anderem einen Temperaturkoeffizienten für Cyclohexan mit einem Wert von $+2,5 \cdot 10^{-3}$ppm/K. Sie geben ihre Werte relativ zu TMS an, das Lockmittel ist externes Deuterobenzol, das Lösungsmittel ist 1,1,2,2-Tetrachloräthan. Aus diesem Grund ist nur das eigene relative Ergebnis - bezogen auf TMS - in der zweiten Spalte der Tabelle 6.1 hiermit zu vergleichen ($+7,2 \cdot 10^{-3}$ppm/K). Wie man sieht, ist die Größenordnung und vor allem das Vorzeichen richtig bestimmt unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei Cheng und Bovey Wechselwirkungen zwischen Cyclohexan, internem TMS und dem Lösungsmittel Tetrachloräthan zu Veränderungen im Temperaturshift führen können. Wie die eigenen Messungen zeigen (Abschn. 5.2.2 und Abb. 5.12), sollte sich der absolute Temperaturshift von Cyclohexan im Gemisch mit TMS vergrößern gegenüber reinem Cyclohexan, während sich die absolute temperaturabhängige chemische Verschiebung von TMS im Gemisch zu kleineren Werten gegenüber reinem TMS ändert (Tabelle 5.3 und Abb. 5.13). Dies führt in der Summe zu einem kleineren Temperaturkoeffizienten für Cyclohexan bei relativer Betrachtung gegen TMS. Der Wert von $+7,2 \cdot 10^{-3}$ppm/K für die Reinsubstanz Cyclohexan verkleinert sich also, und das Ergebnis von Cheng und Bovey ($+2,5 \cdot 10^{-3}$ppm/K) für Cyclohexan stimmt voll mit diesen Betrachtungen überein (der aus eigenen Messungen ermittelte relative Temperaturkoeffizient für eine Lösung aus 66.3 Vol.-% Cyclohexan und 33.7 Vol.-% TMS ist $+2,78 \cdot 10^{-3}$ppm/K, siehe Abschn. 5.2.2).

6.1.2 n-Alkane

Tabelle 6.2 zeigt für die untersuchten n-Alkane (C_5-C_8) den Ergebnisvergleich der eigenen Messungen mit Literatur=werten:

Signale	Temperaturkoeffizienten der chemischen Verschiebung bei ^{13}C-NMR-Spektren $d\delta/dT$ (10^{-3}ppm/K) diese Arbeit absolut	diese Arbeit bezogen auf $d\delta/dT$(TMS) =0	Literaturangabe
Pentan-1-CH_3	-9.2	+0.5	-5.25 (39) -3.5 (40)
Pentan-2-CH_2	-8.8	+0.9	-5.75 (39) -2.7 (40)
Pentan-3-CH_2	-6.3	+3.4	-2.88 (39) +0.3 (40)
Hexan-1-CH_3	-7.8	+1.9	-5.5 (39) -11.1 (33) -3.5 (40)
Hexan-2-CH_2	-6.8	+2.9	-4.75 (39) -9.1 (33) -1.8 (40)
Hexan-3-CH_2	-7.3	+2.4	-5.88 (39) -8.8 (33) -1.5 (40)
Heptan-1-CH_3	-7.9	+1.8	-5.5 (39) -11.0 (33) -3.3 (40)
Heptan-2-CH_2	-6.9	+2.8	-4.5 (39) -9.3 (33) -1.6 (40)
Heptan-3-CH_2	-6.6	+3.1	-5.1 (39) -8.6 (33) -0.5 (40)
Heptan-4-CH_2	-9.3	+0.4	-9.13 (39) -11.3 (33) -2.8 (40)
Octan-1-CH_3	-6.7	+3.0	-3.3 (40)
Octan-2-CH_2	-6.0	+3.7	-1.6 (40)
Octan-3-CH_2	-5.7	+4.0	-0.5 (40)
Octan-4-CH_2	-7.6	+2.1	-2.0 (40)

Tabelle 6.2 : Vergleich der gemessenen Temperatur=koeffizienten mit Literaturdaten

Um einen Vergleich mit der Literatur ermöglichen zu können, mußten die eigenen Ergebnisse, die eine hyperbolische Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen ($\delta = A \cdot \frac{1}{T} + B$) zeigten, näherungsweise durch Geraden angenähert werden. In der Literatur waren nur lineare Temperaturkoeffizienten angegeben.
Die n-Alkane zeigen alle ausnahmslos Hochfeldverschiebungen mit steigender Temperatur, d.h. zunehmende Abschirmung bei Temperaturerhöhung. Der Absolutwert der Temperaturabhängigkeit nimmt dabei entlang der Kette von außen ($1\text{-}CH_3$) nach innen ($3\text{-}CH_2$) zunächst ab und steigt dann wieder an ($4\text{-}CH_2$). Dies wird auch in der Literatur in allen Fällen so angegeben (33,39,40).

Die Ergebnisse von Litchman und McLaughlin (33) stimmen sehr gut mit den eigenen Ergebnissen überein. Ihre Methode der Eliminierung der Temperaturabhängigkeit der Locksubstanz D_2O über den bekannten ^1H-Koeffizienten in H_2O scheint für die Bestimmung von absoluten Temperaturshifts neben der eigenen Methode am besten geeignet. Diese Autoren vermeiden durch Messung in Reinsubstanz mögliche Lösungsmitteleffekte, die einen starken Einfluß auf die absolute Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung haben, und finden mit den eigenen Ergebnissen gut korrelierende Werte.

Die relativen Ergebnisse von Cheng und Bovey (40) sind aus den schon im vorhergehenden Abschnitt genannten Gründen (Messung in Lösung mit TMS und Tetrachloräthan) stark von den eigenen Werten abweichend. Der Unterschied zwischen der eigenen Relativangabe und ihren Werten zeigt, daß der Lösungsmitteleffekt erheblich ist.

Bei den Messungen von deHaan und Mitarbeitern (39) ist der Lösungsmitteleffekt korrigiert durch entsprechende Messungen . Ihre Ergebnisse sind mit externem ^{19}F-Lock

und interner Referenz (TMS) sowie n-Hexan als Lösungsmittel erhalten worden. Sie ermitteln jedoch die Temperaturabhängigkeit von TMS durch Messung gegen Cyclopentan, Cyclohexan und Norbornadien unter der Annahme, daß diese konformativ einheitlichen Substanzen keine Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung besitzen und alle auftretenden Temperaturshifts nur auf TMS zurückzuführen sind. Sie mitteln die gemessenen Werte für die genannten Substanzen und korrigieren ihre Ergebnisse um diesen Betrag. Wie die eigenen Messungen an TMS, Cyclohexan und Cyclopentan zeigen, ist dieses nicht korrekt. Der am Ende von Abschnitt 6.1.1 angegebene relative Temperaturkoeffizient von Cyclohexan gegen TMS von $+2{,}8 \cdot 10^{-3}$ ppm/K ist also noch in die in Tab. 6.2 angegebenen Werte von deHaan und Mitarbeitern (39) einzurechnen; erst dann sind deren Ergebnisse mit den eigenen absoluten Koeffizienten vergleichbar.
In diesem Fall zeigt sich, daß die Übereinstimmung sehr gut ist.

Schneider und Freitag (34) geben die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen von n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan durch Anpassung der Werte an eine Funktion $\log \delta = A \cdot \frac{1}{T} + B$ an. Die Werte für δ sind dabei chemische Verschiebungen bezogen auf TMS (in ppm). Die Autoren finden also auch einen gekrümmten Kurvenverlauf (bei Auftragung gegen T), wie ihn die eigenen Messungen zeigen. Die von Schneider erhaltenen Koeffizienten A und B zeigt Tab. 6.3:

Signale	Koeffizienten der Funktion $\log \delta = (A/T) + B$ nach (34)	
	A	B
Pentan-1-CH_3	5.8	1.376
Pentan-2-CH_2	3.7	1.351
Pentan-3-CH_2	1.0	1.540
Hexan-1-CH_3	6.7	1.1335
Hexan-2-CH_2	3.4	1.356
Hexan-3-CH_2	3.2	1.500
Heptan-1-CH_3	6.6	1.134
Heptan-2-CH_2	3.6	1.355
Heptan-3-CH_2	2.9	1.503
Heptan-4-CH_2	6.0	1.453

Tabelle 6.3 : Werte für die Parameter A und B aus

Die Koeffizienten in Tab. 6.3 beschreiben einen exponentiellen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen für die betrachteten n-Alkane. Hierbei kommt es zu einem Hochfeldshift mit steigender Temperatur in Bezug auf die TMS-Resonanzlinie. Dies stimmt mit den eigenen Ergebnissen nicht überein. Die von den Autoren beschriebenen Temperatureffekte sind jedoch aus den im vorigen Abschnitt angegebenen Gründen (relative Messung und Nichtelimination der Lösungsmitteleffekte sowie falscher absoluter Temperaturshift für TMS) nicht mit den eigenen Messungen vergleichbar. Besonders stark wirkt sich hier der unterschiedliche Temperaturkoeffizient für TMS ($+12{,}0 \cdot 10^{-3}$ppm/K gegen $-9{,}65 \cdot 10^{-3}$ppm/K) aus, wodurch die unterschiedlichen Ergebnisse erklärbar werden. Der durch die eigenen Messungen gefundene gekrümmte Temperaturverlauf der chemischen Verschiebung wird jedoch auch von diesen Autoren bestätigt.

6.1.3 Zusammenfassung

Wie der Vergleich zeigt, stimmen die in dieser Arbeit bestimmten absoluten Temperaturabhängigkeiten sehr gut mit Literaturwerten überein, bei denen mit unterschiedlichen Verfahrensweisen die relative in eine absolute Temperaturabhängigkeit überführt wurde. Es lassen sich die Unterschiede der eigenen Meßergebnisse zu Literaturdaten hinreichend genau qualitativ und quantitativ erklären, wodurch die Richtigkeit der Messungen und die Exaktheit der Meßmethode bestätigt wird. Die unkorrigierten, untereinander teilweise stark voneinander abweichenden Literaturdaten zeigen, daß die bisherigen Meßmethoden alle mehr oder weniger stark fehlerbehaftet sind, da zahlreiche Korrekturen und Umrechnungen zur Absolutbestimmung der Temperaturabhängigkeit notwendig sind. Hier ist die eigene Meßmethode eine einfache und schnelle Alternative zur direkten und korrekten Erfassung solcher Temperaturdaten.

6.2 Korrelation mit Strukturparametern

6.2.1 Standardsubstanzen

Wie die Ergebnisse in Abschnitt 5.1 bzw. Tabelle 6.1 zeigen, beobachtet man in allen Fällen ein negatives Vorzeichen des absolut gemessenen Temperaturkoeffizienten. Dies bedeutet, daß mit steigender Temperatur die Abschirmung am betreffenden ^{13}C-Kern zunimmt und das Signal zu höherem Feld verschoben wird.

Unter Bezugnahme auf TMS als Standard, wie es in der Literatur normalerweise üblich ist, werden diese Hochfeldshifts zu Tieffeldverschiebungen, d.h. bei relativer Betrachtung gegen den Bezugspunkt TMS liegt der entgegengesetzte Effekt vor.
Hieraus folgernd und aufgrund der bislang nicht möglichen Eliminierung von Temperaturabhängigkeiten der Standards wurden in der Literatur als Erklärung der Temperatureffekte vielfach ein mit steigender Temperatur größer werdender Bindungsabstand und zunehmende Entschirmung am Kohlenstoffatom beschrieben. Dies steht scheinbar in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen der chemischen Verschiebung entsprechend Gleichung 2.11, wo sich ein größer werdender Bindungsabstand und daraus folgend abnehmende Abschirmung am ^{13}C-Kern mit einem Tieffeldshift der betrachteten Linien bei Temperatursteigerung äußert.
So wird z.B. für $^{13}C^{16}O$ ein Wert von $d\delta/dT = +0.26 \cdot 10^{-3}$ ppm/K berechnet (9), die Bestimmung der ^{1}H-Abschirmung für das H_2-Molekül (6) zeigt etwa den gleichen Effekt. Berechnungen am isolierten TMS-Molekül (96) zeigen ebenfalls eine Abnahme der Abschirmung am ^{13}C-Kern bei Temperaturerhöhung.

Die in dieser Arbeit bestimmten Vorzeichen der Absolutwerte für die Temperaturkoeffizienten zeigen, daß bei Messung in Lösung die theoretisch berechenbare geringe Tieffeldverschiebung (siehe auch z.B. Gleichung 2.11) durch intra- und intermolekulare Effekte so überlagert

wird, daß eine Hochfeldverschiebung der Signale resultiert. Die in der Literatur für diesen Hochfeldshift beschriebenen Erklärungen durch Suszeptibilitätseffekte in der Probe (48) scheinen nicht stichhaltig, da sich diese Effekte auf eine Substanz wie Aceton, die konformativ einheitlich aufgebaut ist, in gleicher Weise auf alle Kerne auswirken sollten und deshalb die in dieser Arbeit gemessenen erheblichen Unterschiede für den Methyl- und den Carbonylkohlenstoff bei Aceton hiermit nicht erklärt werden können. Außerdem bewegt sich die Größe dieses Suszeptibilitätseffektes im Bereich von $-1{,}0 \cdot 10^{-3}$ bis $-2{,}0 \cdot 10^{-3}$ ppm/K (siehe Abschn. 4.2.2), sodaß sich die teilweise recht starken Shifts - beispielsweise von TMS oder der chlorierten Methane - hiermit nicht erklären lassen.

Einige Autoren favorisieren Bindungswinkeländerungen (94,39) als Erklärung für die beobachteten Hochfeldverschiebungen, so erwähnt z.B. Jameson (94) für die ^{31}P-Verschiebung in Phosphinen einen solchen Effekt zur Deutung der Shifts.

Abnehmende van der Waals-Kräfte durch steigende Temperatur sind ebenfalls als Erklärung denkbar. Die van der Waals-Kräfte nehmen mit steigender Elektronenzahl und größerer Moleküloberfläche zu. Ein gutes Maß für die Stärke dieser Kräfte in unpolaren Substanzen, die keine H-Brückenbindungen und kein Dipolmoment aufweisen, ist der Dampfdruck dieser Substanzen und damit einhergehend der Siedepunkt.

Abbildung 6.1 stellt die Siedepunkte den gemessenen Temperaturkoeffizienten für die in Frage kommenden Substanzen gegenüber (eingezeichnet ist ebenfalls Methanol, das eigentlich wegen seines Dipolmomentes von 1.6 D nicht in diese Gruppe gehört, aber aus weiter unten beschriebenen Gründen mit aufgeführt wurde).

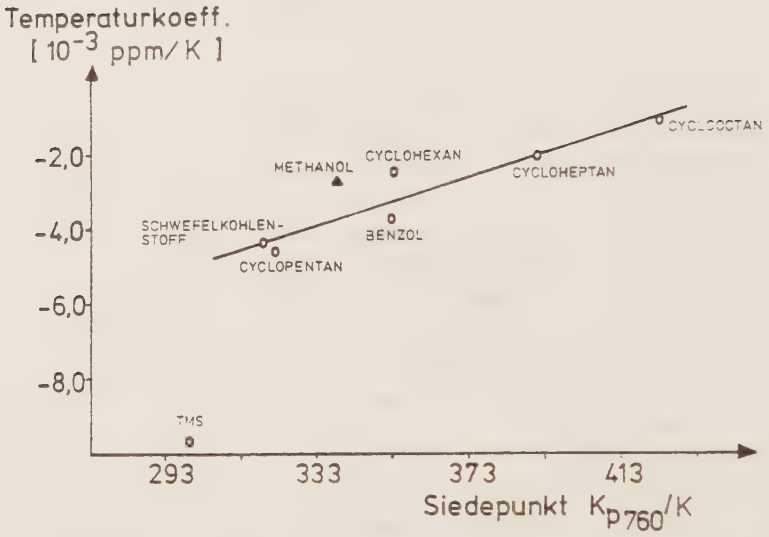


Abb. 6.1 : Korrelation der absoluten Temperaturkoeffizienten mit Siedepunkten der betreffenden Substanzen als Maß für die van der Waals-Wechselwirkungen (Siedepunkte aus (83)).

Aus Abbildung 6.1 läßt sich auf eine mögliche Korrelation zwischen der Größe des Temperatureffektes und der van der Waals-Kräfte schließen: je größer die van der Waals-Kraft, d.h. je höher der Siedepunkt ist, desto kleiner ist die Änderung der absoluten chemischen Verschiebung mit der Temperatur. Abnahme der van der Waals-Kräfte führt zu steigender Abschirmung am betreffenden Kern. Dies bedeutet, daß bei kleineren van der Waals-Kräften die Abnahme dieser Kräfte mit steigender Temperatur - und damit einhergehende stärkere Abschirmung der ^{13}C-Kerne - größer als bei stärkeren van der Waals-Kräften im Molekül ist (kleinere Temperaturkoeffizienten bei größeren van der Waals-Kräften). TMS fällt hier aus der Reihe, was bedeutet, daß bei dieser Substanz andere Mechanismen wirksam sind.

Einige Autoren beschreiben die Möglichkeit der Erklärung der beobachteten Hochfeldverschiebungen bei konformativ einheitlichen, unpolaren Substanzen mit abnehmenden van der Waals-Kräften, wie z.B. Jackowski und Raynes (5) für Alkohole und Ando (43) für Acetonitril in verschiedenen Lösungsmitteln. Jackowski und Raynes geben an, daß der Temperaturshift von Methanol bestimmt wird - neben der Reduktion der Wasserstoffbrückenbindungen mit steigender Temperatur - durch die Abnahme der van der Waals-Wechselwirkung. Dieses ist durch die eigenen Ergebnisse bestätigt, da sich der Temperaturkoeffizient für Methanol - wie in Abb. 6.1 ersichtlich - in die beschriebene Abhängigkeit vom Siedepunkt in etwa einfügt.
Allgemein läßt sich sagen, daß die Änderung der van der Waals-Kräfte in der beschriebenen Art die Temperatureffekte für die in Frage kommenden Substanzen hinreichend gut beschreibt.

Für die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von halogenierten Kohlenwasserstoffen werden allgemein große Hochfeldverschiebungen am α-Kohlenstoff beobachtet, auch bei relativen Messungen (12,34,35). Erklärt wird diese Tatsache wiederum durch eine Bindungsverlängerung infolge Besetzung von höheren Vibrationsniveaus bei steigender Temperatur, was hinsichtlich des entschirmenden quadratischen elektrischen Feldeffekts bei polaren Bindungen (siehe z.B. 97,64,37), der eine r^{-6}-Abhängigkeit beinhaltet, zu einer starken Hochfeldverschiebung aufgrund der Abnahme dieses Effektes führt. Es gilt nämlich

$$\Delta\delta = p_{CX} I_X r^{-6} \qquad (6.1)$$

mit p_{CX}= Bindungspolarisierbarkeit der CX-Bindung, I_X= 1. Ionisierungspotential des Heteroatoms und r = Abstand zwischen beobachtetem Kohlenstoffatom und Dipolzentrum,

wobei $\Delta\delta$ die Abnahme der Abschirmung, d.h. einen Tief= feldshift beschreibt.

Eine andere Deutung (12) besagt, daß durch feldindu= zierte diamagnetische oder paramagnetische Kreisbewegungen von Elektronen des Halogen(X-)-Atoms (oder der C-X-Bindung) aufgrund der unterschiedlichen Elektronega= tivitäten von C- und X-Atom ein "Nachbaranisotropie= effekt" entsteht, der ein Sekundärfeld erzeugt, welches die Abschirmung am C-α-Kohlenstoff verändert. Da die C-X-Bindung eine zylindrische Symmetrie hat, entsteht eine diamagnetische Elektronenbewegung entlang der Bindungsachse, wenn diese in Richtung des äußeren Feldes H_o orientiert ist (siehe Abb. 6.2).

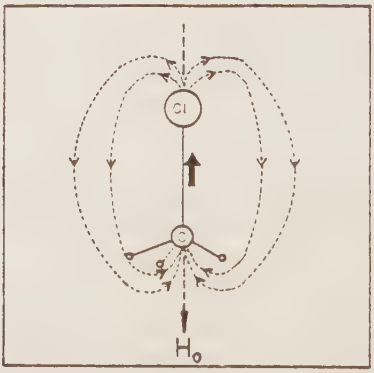


Abb. 6.2 : elektronischer Feldeffekt durch Anisotropie der C-X-Bindung

Aufgrund des großen Orbitalradius des X-Atoms wird ein starkes Sekundärfeld erzeugt, das durch einen magnetischen Dipol in der Bindungsachse symbolisiert werden kann. Die Richtung dieses Feldes ist - wie aus der Zeichnung ersichtlich - so, daß das Signal des α-Kohlenstoffatoms zu höherem Feld verschoben wird, während die H-Atome einem Tieffeldshift unterliegen.
Wenn das anliegende H_o-Feld rechtwinklig zur C-X-Bindungs= achse verläuft, so ist diese diamagnetische Strömung behindert und das Sekundärfeld sehr klein, d.h. bei Mittelung über alle möglichen Einstellungen im Feld

werden die Resonanzen aller Kerne wie beschrieben ver=
schoben.
Die Richtigkeit dieser Überlegung ist durch Messung der chemischen Verschiebungen bei einer Reihe von Substanzen mit verschiedenem X-Atom bestätigt worden (12).

Die diamagnetische Anisotropie

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \qquad (6.2)$$

wobei $\chi_{\parallel}$ und $\chi_{\perp}$ die magnetischen Suszeptibilitäten parallel und senkrecht zur Bindungsachse sind, hat also einen großen negativen Wert ($\chi_{\parallel}$ stark negativ, $\chi_{\perp} \approx 0$), und der entschirmende (paramagnetische) Beitrag zur Abschirmung ist

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\chi}{3 \cdot R^3} \cdot (1-3 \cdot \cos^2\varphi) \,, \qquad (6.3)$$

wobei R und φ die Lage des betreffenden Kerns relativ zur Dipolposition und zur Bindungsachse in Polarkoordi=
naten beschreiben.

Temperaturerhöhung hat eine Vergrößerung von R zur Folge, d.h. eine Bindungslängenerweiterung, was sich in der Abnahme dieses entschirmenden Effekts und damit in einer Hochfeldverschiebung äußert.
Hiermit lassen sich die beobachteten Temperaturkoeffizienten der chemischen Verschiebung für die ^{13}C-Kerne in α-Posi=
tion zum Chloratom qualitativ erklären.

In einem Übersichtsartikel von Batiz-Hernandez und Bernheim (95) wird die Bindungswinkeländerung, die durch Einfügen eines Chloratoms bewirkt wird, für die beob=
achtete Hochfeldverschiebung am ^{13}C-Kern verantwortlich gemacht. Für die Temperatureffekte der chemischen Ver=
schiebung hieße dies, daß die größere Bewegung der Atome im Molekül mit steigender Temperatur eine Bindungswinkel=
vergrößerung und damit eine Abschirmungszunahme am ^{13}C-Kern bewirken sollte. Nähere Einzelheiten zu diesem

"heavy atom effect" sind in (98) beschrieben worden.

Alle beschriebenen Theorien beinhalten, daß durch Zunahme der Chloratomzahl im Molekül die Größe der chemischen Verschiebung etwa additiv von CH_3Cl zu $CHCl_3$ wachsen sollte. Dies ist beobachtet worden (12,95) und auch durch eigene Messungen bestätigt.

Die gemessenen Temperaturabhängigkeiten der chemischen Verschiebungen nehmen dagegen vom Methylchlorid ($-15{,}72 \cdot 10^{-3}$ppm/K) über Methylenchlorid ($-13{,}5 \cdot 10^{-3}$ppm/K) zu Chloroform ($-5{,}2 \cdot 10^{-3}$ppm/K) kontinuierlich ab. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß mit zunehmender Raumerfüllung um das Kohlenstoffatom durch die Chloratome ein nivellierender Effekt entsteht, der die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen verkleinert. Denkbar ist, daß sich die Änderung des mittleren Bindungsabstandes mit der Temperatur bei steigender Chloratomzahl vermindert, wodurch die entschirmende (paramagnetische) Wirkung durch den Sekundärfeldstrom weniger abgeschwächt wird (Verkleinerung des r^{-6}- bzw. R^{-3}-Verhaltens und daraus folgend kleinerer Hochfeldshift.

Ein Maß für die Abschirmung des ^{13}C-Kerns durch die raumerfüllende Chlorumgebung ist das Dipolmoment der Verbindung. Abbildung 6.3 zeigt eine Auftragung des ermittelten absoluten Temperaturkoeffizienten gegen das Dipolmoment. Wie die Abbildung zeigt, scheint eine Korrelation der Effekte mit dem Dipolmoment zu bestehen, besonders wenn man bedenkt, daß die Temperaturkoeffizienten nicht additiv zur Anzahl der Chloratome sind und damit Deutungen über Elektronegativitäten wegfallen.

Das Bindungswinkelmodell ist ebenfalls mit den vorliegenden Befunden interpretierbar: die (im Vergleich zu Kohlenstoff) sehr großen Chloratome füllen bei höherer Substitution am Kohlenstoff den zur Verfügung stehenden Raum enger aus, sodaß Winkeländerungen schlechter möglich sind und damit der Temperaturkoeffizient kleiner wird.

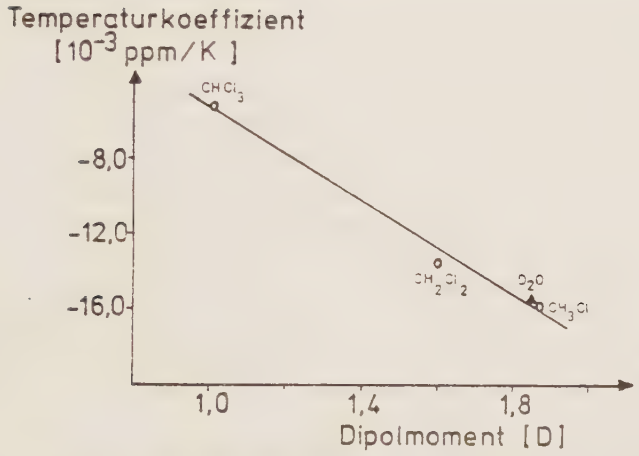


Abb. 6.3 : Korrelation der Temperaturabhängigkeiten der Chlormethane mit dem Dipolmoment (Dipolmomente aus (83))

Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von D_2O läßt sich ebenso durch diese Deutung beschreiben.

Durch die vorliegenden Modelle läßt sich die relativ große Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von TMS nicht erklären. TMS ist ein hochsymmetrisches Molekül ohne Dipolmoment und konformative Änderungsmöglichkeiten und sollte - den vorliegenden Modellen entsprechend - eine etwa um den Faktor 2 geringere Temperaturabhängigkeit im Rahmen des van der Waals-Modells aufweisen (Abb. 6.1). Auch in der Literatur (siehe z.B. (5)) ist auf diese Besonderheit beim TMS hingewiesen ohne eine genauere Erklärung zu geben. An dieser Stelle kann mit den vorliegenden Befunden ebenfalls keine hinreichende Deutung angegeben werden, denkbar sind Rückbindungseffekte aufgrund der Elektronenstruktur des Silicium (freie d-Orbitale), eine exakte Erklärung steht noch aus.

Beim Aceton führt die starke Anisotropie der Carbonyl=bindung zu einem ähnlichen Elektronenstromeffekt wie bei den chlorierten Methanen. Aus diesem Grunde liegt der Temperaturkoeffizient für den Carbonylkohlenstoff mit $-17{,}25 \cdot 10^{-3}$ ppm/K in gleicher Größenordnung wie bei Methylchlorid ($-15{,}7 \cdot 10^{-3}$ ppm/K), als Erklärung sind die beschriebenen Modelle anzuführen. Die Methylkonlen=stoffe sind von diesem elektronischen Effekt weniger stark betroffen und zeigen deshalb einen kleineren Temperaturkoeffizienten.
Aceton besitzt ein sehr starkes Dipolmoment (μ_D=2,88 D (83)) und paßt nicht in die Korrelation der Abbildung 6.3. Es scheinen hier noch andere Vorgänge wirksam zu sein, die die beobachtete Abweichung vom Modell verursachen. Hier scheint vor allem die von den anderen Substanzen unterschiedliche Hybridisierung am Kohlenstoff eine Rolle zu spielen. In der Literatur sind solche Ursachen erwähnt (95).
Eine andere Deutungsmöglichkeit für die Größe der Temperaturverschiebung bei Aceton ist von Ando und Mitarbeitern (43) angegeben. Sie berechnen die Elek=tronendichteverteilung im Molekül in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante ε in der Lösung und erklären den auftretenden Temperatureffekt in den ^{13}C-chemischen Verschiebungen von Aceton mit der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante. Auf diese Weise berechnen sie eine Differenz der Temperaturabhängigkeiten der Verschiebungen von Carbonyl- und Methylsignal von $-10{,}0 \cdot 10^{-3}$ ppm/K. Dieser Wert ist in sehr guter Über=einstimmung mit dem eigenen Wert von $(d\delta/dT)_{C=O} - (d\delta/dT)_{CH_3} = (-17{,}25+7{,}7) \cdot 10^{-3}$ ppm/K $= -9{,}55 \cdot 10^{-3}$ ppm/K.

6.2.2 n-Alkane

Die n-Alkane sind eine Gruppe von Substanzen, die in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Konformationen einnehmen können (siehe Abschnitt 5.3). Dies ist verursacht durch die freie Drehbarkeit der einzelnen CH_3- und CH_2-Gruppen um die jeweiligen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, wodurch alle möglichen Konformationen zwischen gestaffelter (staggered) und verdeckter (eclipsed) Anordnung der Wasserstoffatome der einzelnen CH_2- bzw. CH_3-Gruppen möglich sind. Hierbei liegt das Gleichgewicht bei höherer Temperatur auf der Seite der verdeckten Konformation. Ebenso sind bei Kohlenstoffketten von vier und mehr Kohlenstoffatomen trans- und gauche-Konformationen bezüglich der 1- und 4-Kohlenstoffatome möglich; hier liegt das Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen auf Seiten der trans-Verbindung, bei höheren Temperaturen sind gauche-Konformationen bevorzugt.
Wie die Ergebnisse zeigen (Abb. 5.16 bis 5.22) nimmt die Größe der Temperaturabhängigkeit entlang der Kohlenstoffkette von außen (Methylgruppe) nach innen bis zur Methylengruppe in 3-Stellung kontinuierlich ab. Die Kohlenstoffe in 4-Position haben wieder eine stärkere Temperaturabhängigkeit, sie haben die größte Temperaturabhängigkeit bei dieser Substanzklasse überhaupt. Bei den weiter innen liegenden Kohlenstoffen in 5-Position wird der Temperatureffekt bezüglich des 4-Kohlenstoffes wieder kleiner, seine Größe liegt dann wieder im Bereich der 1-Methylkohlenstoffe.

Dieses Temperaturverhalten stimmt sehr gut überein mit dem Verlauf der chemischen Verschiebungen, wie sie von Grant und Paul (88,89) beschrieben werden: bezüglich des Standards TMS werden die Resonanzen der Kohlenstoffe 1 bis 3 entlang der Kette kontinuierlich zu tiefem Feld verschoben, das Signal des Kohlenstoffs 4 liegt bezüglich dem des Kohlenstoffs 3 bei höherem Feld, die Linie des Kohlenstoffs 5 liegt bezüglich der des 4-Kohlenstoffs

wieder bei tieferem Feld, bezüglich des 3-Kohlenstoffs aber immer noch bei höherem Feld.

Für die Relation mit dem Temperaturverhalten bedeutet dies, daß ein Kohlenstoffsignal bei den n-Alkanen einen um so kleineren Temperatureffekt zeigt, je weiter die Resonanzlage zu tieferem Feld verschoben ist, d.h. je entschirmter es ist.
Grant und Paul korrelieren das Abschirmverhalten der n-Alkane mit einem Term für den Anisotropiebeitrag in der Theorie zur chemischen Verschiebung (siehe Gleichung 2.1 bzw. 6.3):

$$\sum_B \sigma^{AB} = \sum (\Delta\chi^B)(1-3\cos^2\theta_B)/3 \cdot R_B^3 \qquad (6.4)$$

mit $\Delta\chi^B = (\chi_\parallel^B - \chi_\perp^B)$ Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität der B-ten Bindung, R_B=Abstand A-B, θ_B=Winkel zwischen Bindung und Vektor von A nach B

Sie finden, daß - unter der Voraussetzung des gleichzeitigen Auftretens aller Konformationen - die Gleichung (6.4) sehr gut erfüllt ist, d.h. daß ein Anisotropiebeitrag zur Klärung der beobachteten chemischen Verschiebungen berücksichtigt werden muß. Grant und Paul stellen eine Deutung für das Abschirmverhalten der γ-Kohlenstoffe zur Diskussion; sie geben die Möglichkeit einer Pseudo-6-Ring-Formation aus 4 Kohlenstoffatomen einer Kette und zweier daran gebundener Wasserstoffatome an, sodaß sich eine 1,4-Wechselwirkung (zwischen α- und γ-Kohlenstoff) ergibt, die zur erhöhten Abschirmung des γ-Kohlenstoffs führt.

Die beobachteten Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Kohlenstoffe zeigen, daß sterische Effekte in dieser Substanzklasse die Ursache für das Temperaturverhalten sind: je mehr das Kohlenstoffatom durch seine Umgebung abgeschirmt wird, desto größer ist seine Temperaturabhängigkeit, die sich durch steigende Abschirmung bei größer werdender Temperatur äußert.

Auch dieses läßt sich mit einem analog von Grant und Paul beschriebenen 1,4-Effekt deuten: bei tiefer Temperatur liegt das Molekül bevorzugt in der energetisch stabileren trans-Formation vor. Mit steigender Temperatur ist die Einnahme von gauche-Konformationen durch die 1,4- (oder 2,5-, oder 3,6- usw.) Kohlenstoffe möglich. Dies führt für die betreffenden Atome zu einer stärkeren Abschirmung gegeneinander und damit zu einem Hochfeldshift.
Der nichtlineare Verlauf des Temperaturverhaltens ist ebenfalls mit diesem Modell vereinbar, da gauche- und trans-Konformationen über eine exponentielle Funktion miteinander verknüpft sind, durch die der beobachtete Temperaturverlauf interpretierbar wird (siehe Abschnitt 6.3).

Einige Autoren korrelieren ihre Ergebnisse mit diesem 1,4-Effekt, so z.B. Cheng und Bovey (40), deHaan und Mitarbeiter (39), Schneider (34) und Ando, Nishioka (32), auch wenn deren Ergebnisse aufgrund der teilweise relativen Messungen nur bedingt mit den Werten dieser Arbeit übereinstimmen. Eine quantitative Betrachtung zur Deutung des beobachteten Temperaturverhaltens über eine gauche-trans-Wechselwirkung ist im folgenden Abschnitt 6.3 angegeben.

Abbildungen 6.5 bis 6.7 zeigen einen interessanten systematischen Zusammenhang, der bei der Messung des Temperaturverhaltens sichtbar wird. In den Abbildungen sind jeweils die durch die Anpassung der Meßpunkte an eine Hyperbel erhaltenen Parameter A und B (Tab. 5.6) aufgetragen gegen die Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette, hierbei zeigt Abb. 6.5 die Parameter für die endständigen Methylgruppen, Abb. 6.6 die Werte für die CH_2-Gruppen in 2-Position und Abb. 6.7 die entsprechenden Größen für die CH_2-Gruppen in 3-Position.

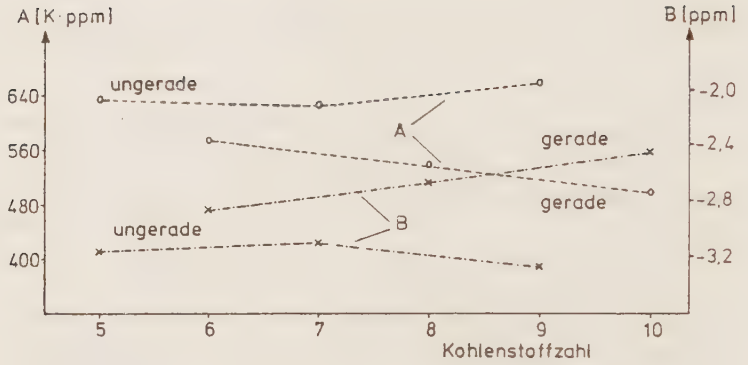


Abb. 6.5 : Verlauf der Parameter A und B der Hyperbel=anpassung $\delta=(A/T)+B$ für die 1-Methylgruppen in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl in der Kette bei den n-Alkanen

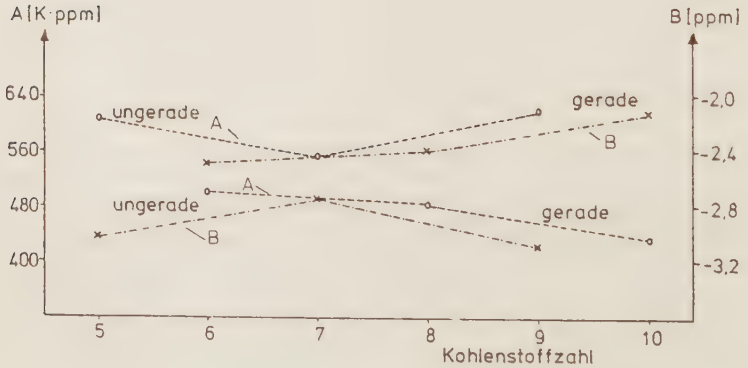


Abb. 6.6 : Verlauf der Parameter A und B der Hyperbel=anpassung $\delta=(A/T)+B$ für die Methylengruppen in 2-Stellung in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl in der Kette bei den n-Alkanen

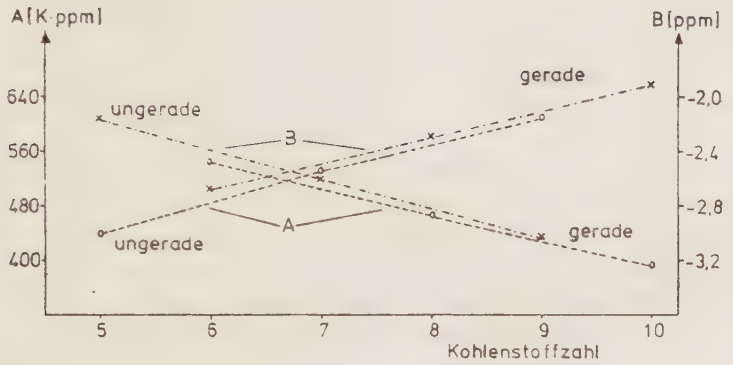


Abb. 6.7 : Verlauf der Parameter A und B der Hyperbel=anpassung $\delta=(A/T)+B$ für die Methylengruppen in 3-Stellung in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl in der Kette bei den n-Alkanen

Man erkennt in diesen Abbildungen deutlich die Einteilung der Werte für A und B in zwei Gruppen: zum einen für die Ketten mit ungerader Kohlenstoffzahl (n-Pentan, n-Heptan, n-Nonan), zum anderen für die mit gerader Kohlenstoffzahl (n-Hexan, n-Octan, n-Decan). Sie bilden zwei Ensembles mit unterschiedlichem Verhalten der Parameter A und B. Aufsteigende Tendenz ist für den Parameter A der ungeradzahligen Kohlenstoffketten, absteigende Tendenz für A der geradzahligen Kohlenstoffketten erkennbar, ein umgekehrtes Verhalten ist für den Parameter B sichtbar. Hierbei bedeuten kleiner werdendes A bzw. größer werdendes B (kleiner werdender Absolutwert für B) eine Abnahme der Temperaturabhängigkeit.

Dies bedeutet, daß für die Reihe der ungeradzahligen Kohlenstoffketten die Temperaturabhängigkeiten entlang der Reihe n-Pentan, n-Heptan, n-Nonan für die Kohlenstoffatome in 1-, 2- und 3- Position (und ebenso für die 4-Position, was hier nicht dargestellt ist) zunehmen, während die Temperaturabhängigkeiten für die geradzahligen Kohlenstoffketten entlang der Reihe n-Hexan, n-Octan, n-Decan für die entsprechenden Kohlenstoffatome in 1-, 2-, 3- und

4-Position abnehmen.
Dies ist für die 1-Methyl- und 3-Methylenkohlenstoffe eine nahezu lineare Abhängigkeit (Abb. 6.5 und 6.7), während bei den 2-Methylenkohlenstoffen n-Heptan leicht herausfällt (Abb. 6.6).

Generell läßt sich also sagen, daß die Temperaturabhängigkeit für die n-Alkane mit ungerader Kohlenstoffzahl in der Kette zunimmt mit wachsender Kohlenstoffzahl, während für die n-Alkane mit gerader Kohlenstoffzahl im Molekül eine Verkleinerung der Temperaturabhängigkeit mit steigender Kohlenstoffzahl beobachtbar ist.

Eine denkbare Erklärung für diesen systematischen Zusammenhang ist im paarweisen Auftreten aller chemisch nichtäquivalenten Kohlenstoffatome bei den geradzahligen n-Alkanen zu suchen, sowie im Fehlen dieses paarweisen Auftretens für einen Kohlenstoff bei den ungeradzahligen n-Alkanen. Dies führt anscheinend zu einer Vereinheitlichung der elektronischen Umgebung für alle Kohlenstoffe mit steigender Kohlenstoffzahl, sodaß Änderungen in dieser Umgebung mit steigender Temperatur sich in kleineren Auswirkungen auf die Abschirmung der einzelnen Kohlenstoffatome äußern, was in einer geringeren Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen resultiert.

Dagegen führt das "überzählige" Kohlenstoffatom bei den ungeradzahligen n-Alkanen zu einem steigenden Ungleichgewicht der elektronischen Umgebung mit größer werdender Kohlenstoffzahl, was eine vergrößerte Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung ergibt.
Die "Vereinheitlichung" der elektronischen Umgebung ist denkbar als eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von gauche-Konformationen bei den geradzahligen n-Alkanen als ein Resultat des paarweisen Auftretens aller Kohlenstoffatome. Dies würde zu einer entsprechenden kleinen Änderung des gauche-trans-Verhältnisses bei Temperatursteigerung führen, woraus sich die geringer werdende Temperaturabhängigkeit ableiten läßt.

Dementsprechend ist bei den ungeradzahligen Kohlenstoff=ketten der trans- gegenüber dem gauche-Anteil erhöht, wodurch die Änderung des gauche-trans-Verhältnisses bei Temperatursteigerung zu einer gesteigerten Temperatur=abhängigkeit führen würde.

6.2.3 Gemische

Wie die Ergebnisse in Abschnitt 5.2 zeigen, haben Änderungen der Probenzusammensetzung einen Einfluß auf die absoluten Temperaturkoeffizienten. Lösungsmitteleffekte, deren Einfluß auf die chemische Verschiebung bekannt sind, haben also auch Auswirkungen auf die Temperaturabhängigkeit.
Das zur Verfügung stehende Datenmaterial reicht nicht aus, um tiefergehende Einblicke in die Ursachen für diese Änderungen zu ermöglichen. Einige generelle Trends sind jedoch angebbar.
Abbildung 6.4 zeigt eine Auftragung der gemessenen absoluten Temperaturkoeffizienten gegen die Konzentration der betreffenden Substanz im Gemisch.

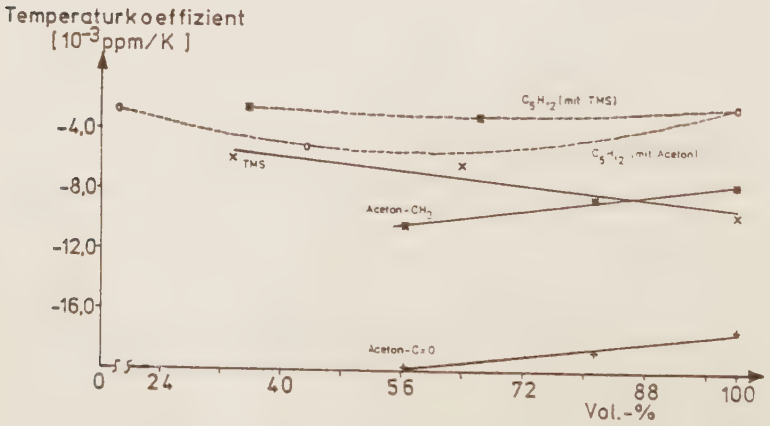


Abb. 6.4 : Einfluß der Konzentration auf die Temperaturkoeffizienten

Es zeigt sich, daß die Einflüsse durch Lösungsmittel die verschiedensten Änderungen bewirken können. Bei Verdünnung von Aceton mit Cyclohexan als Lösungsmittel werden die Temperatursnifts größer, die Absolutwerte der Temperaturkoeffizienten vergrößern sich.
Gleichzeitig sieht man an diesem Gemisch, daß die Änderungen durch das Lösungsmittel sich auf das gelöste Molekül als ganzes gleich auswirken: die Zunahme der Größe der Temperaturkoeffizienten ist gleich für beide Acetonsignale, obwohl diese sehr unterschiedliche Temperaturkoeffizienten haben (gleiche Steigungen in Abbildung 6.4).
Die Temperaturabhängigkeit von TMS nimmt bei Lösung in Cyclohexan mit steigender Cyclohexankonzentration ab, der Temperaturkoeffizient wird kleiner.
Bei Betrachtung der Linie von Cyclohexan, welches in TMS oder Aceton gelöst ist, beobachtet man einen gekrümmten Verlauf für den Temperaturkoeffizienten mit der Konzentration an Cyclohexan. Bei beiden binären Gemischen gibt es für den Temperaturkoeffizienten von Cyclohexan einen maximalen Wert, der etwa bei 60 Vol.-% Cyclohexan im Gemisch erreicht ist.

Einflüsse von Lösungsmitteln auf die chemische Verschiebung sind in der Literatur wohlbekannt (siehe z.B. den Reviewartikel von Laszlo (99), Dahm (100), Ando und Mitarbeitern (43)). Sie werden verursacht durch Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, wie z.B. van der Waals-, Suszeptibilitäts- und Anisotropiewechselwirkungen, sowie durch Einfluß eines Reaktionsfeldes auf die lokale Abschirmung des betrachteten Kerns. Allgemein wird eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Dielektrizitätskonstante ε in der Lösung beobachtet (siehe z.B. (34)). Hierbei werden Abhängigkeiten der chemischen Verschiebungen von $(\varepsilon-1)/(\varepsilon-2)$ (34) bzw. $(\varepsilon-1)/2\varepsilon$ (43) bzw. $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+n^2/2)$ mit n=Brechungsindex (99) je nach Art der Lösungsmittel angegeben. Ando und Mitarbeiter (43) berechnen die Elektronendichteverteilung am Acetonmolekül für verschiedene Dielektrizitätskonstanten und bringen die gemessene Temperaturabhängigkeit der

Shiftdifferenz zwischen Carbonyl- und Methylsignal in Übereinstimmung mit der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (siehe vorheriger Abschnitt).

Denkbar sind also Einwirkungen auf die Temperaturkoeffizienten durch die Änderung der Dielektrizitätskonstante bei Verdünnung einer Probensubstanz mit einem Lösungsmittel. Dieses sollte in erster Näherung zu linearen Abhängigkeiten der Temperaturkoeffizienten von der Gemischzusammensetzung führen, da sich die Dielektrizitätskonstante etwa linear mit der Zusammensetzung ändert (siehe z.B. (99) für mehrere Gemische aus Cyclohexan und Cyclohexanon). Dies scheint mit Einschränkungen erfüllt zu sein, wie die Abb. 6.4 zeigt. Änderungen der Dielektrizitätskonstante durch Assoziatbildung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem können ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der Bildung und späteren Auflösung von Assoziaten ließe sich der gekrümmte Verlauf für Cyclohexan in Abb. 6.4 deuten (gekrümmte Verläufe für TMS und Aceton können ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, da nur ein relativ kleiner Konzentrationsbereich durch die ausgeführten Messungen überstrichen ist). Beide Modelle lassen sich mit den vorliegenden Ergebnissen erklären, eine Wertung ist aufgrund der kleinen Datenmenge nicht möglich.
Mit einem wechselseitigen Einfluß der Solvens- und Solvatmoleküle aufeinander ließe sich auch die stärkere Änderung des Cyclohexan-Temperaturkoeffizienten im Gemisch mit Aceton gegenüber dem Gemisch mit TMS erklären, da Aceton aufgrund der stärkeren Polarität zur verstärkten Ausbildung solcher Assoziate befähigt sein sollte.
An dieser Stelle sei aber darauf hingewiesen, daß die beschriebenen Erklärungsansätze nur Vorschläge zu einer weiteren Diskussion sein sollen. Das Gebiet der Deutung von Temperatureffekten der chemischen Verschiebungen, insbesondere bei Gemischen, ist ein großes unerschlossenes Gebiet, für dessen Aufklärung noch viel Arbeit investiert werden muß.

6.3 Bestimmung der Konformerengleichgewichte bei n-Alkanen

Die Systematik der chemischen Verschiebungen bei n-Alkanen wurde von Grant und Paul (88,89) beschrieben. Sie geben einen γ-sterischen Effekt an, der für die chemischen Verschiebungen dieser Substanzklasse bestimmend ist: die energieärmste Struktur ist die einer 1,4-trans-gestaffelten Konformation, bei der die Kohlenstoffe 1 und 4 (ebenso 2 und 5, 3 und 6, usw.) entlang der Kette die geringste Störung aufeinander ausüben. Bei Temperaturerhöhung wird die gauche-Konformation stärker besetzt. Dies führt zu einer stärkeren gegenseitigen Abschirmung der 1,4-Kohlenstoffe, sodaß sich für diese die Signallage zu höherem Feld verschiebt.

Cheng und Bovey (40) versuchen mit dieser Erklärung die beobachteten Temperatureffekte ihrer Messungen an n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Octan zu erklären:

Die beobachtete chemische Verschiebung δ_b^i für einen Kohlenstoff i ist ein Mittelwert aus den drei chemischen Verschiebungen zweier (identischer) gauche- (δ_g^i) und einer trans-Konformation (δ_t^i). Beide Konformationen existieren mit ihrem molaren Anteil a_g und a_t. Es gilt also:

$$\delta_b^i = 2 \cdot a_g \cdot \delta_g^i + a_t \cdot \delta_t^i \qquad (6.5)$$

$$\text{mit} \quad 2\, a_g + a_t = 1 \qquad (6.6)$$

Gauche- und trans-Anteile sind miteinander verknüpft über

$$a_g = \exp(-\Delta H/RT) \cdot a_t \qquad (6.7)$$

mit · ΔH= Energiedifferenz zwischen trans- und gauche-Isomeren, R= Gaskonstante, T= absolute Temperatur.

Gleichung (6.7) eingesetzt in (6.6) ergibt

$$2 \cdot \exp(-\Delta H/RT) \cdot a_t + a_t = 1 \qquad (6.6)a$$

Hieraus folgt

$$a_t = \frac{1}{(1+2 \cdot \exp(-\Delta H/RT))} \qquad (6.8)$$

und schließlich

$$a_g = \frac{\exp(-\Delta H/RT)}{(1+2 \cdot \exp(-\Delta H/RT))} \qquad (6.9)$$

Die beobachtete chemische Verschiebung δ_b^i setzt sich zusammen zu

$$\delta_b^i = \frac{2 \cdot \delta_g^i \cdot \exp(-\Delta H^i/RT)}{(1+2 \cdot \exp(-\Delta H^i/RT))} + \frac{\delta_t^i}{(1+2\ \exp(-\Delta H^i/RT))} \qquad (6.10)$$

Gleichung (6.10) setzt voraus, daß die beiden reinen Konformerenshifts δ_g^i und δ_t^i temperaturunabhängig sind. Dies ist nur eine beschränkt richtige Annahme, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen. Der Temperatureffekt über den gemessenen Temperaturbereich ist jedoch kleiner als die gefundene Shiftdifferenz $|\delta_t^i - \delta_g^i|$ (etwa 1-1,5 ppm gegen ca. 6-7 ppm, siehe Abschn. 5.3.3 bzw. Tab. 6.5), sodaß diese Annahme in 1. Näherung als gerechtfertigt angesehen werden kann.

Der Ansatz der Gleichung (6.10) gilt nur für die Kohlenstoffe in 1-, 2- und 3-Stellung, da für weiter zur Kettenmitte hin liegenden Kohlenstoffe die Anzahl der möglichen gauche- und trans-Konformationen bezüglich der beiden Molekülhälften zunimmt. So gibt es z.B. bei n-Heptan und n-Octan für das Kohlenstoffatom in 4-Stellung 4 mögliche gauche-Konformationen, für weiter innen liegende Kohlenstoffe bei n-Nonan und n-Decan steigt diese Zahl weiter.

Dies würde zu einer Vermehrung der anzupassenden Parameter in Gleichung (6.10) führen und zu einer Vergrößerung der Reststreuung, weshalb die Rechnung hierfür nicht durchgeführt wurde. Hinzu kommt, daß die Krümmung der anzupassenden Funktion nur sehr klein ist und daher nur sehr flache Minima erhältlich sind, d.h. die Standardabweichung für die Parameter wird sehr groß. Die Ergebnisse der Tab. 6.4 zeigen, daß dies schon für die drei Parameter der Gleichung (6.10) bei einigen Kohlenstoffatomen eintritt (Indizierung mit '+' in Tabelle 6.4).

Durch iterative Anpassungsverfahren, wie z.B. das Gauß-Newton-Verfahren (siehe z.B. (90)), lassen sich Werte für δ_t, δ_g und ΔH erhalten, d.h. man kann aus den temperaturabhängigen Messungen der chemischen Verschiebung der n-Alkane die Shifts für die reinen Konformeren, δ_t^i und δ_g^i, sowie die Energiedifferenz ΔH^i zwischen den Isomeren für jedes Kohlenstoffatom i (i=1 bis 3) gewinnen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 angegeben (s_x = Standardabweichung für die Parameter, s = Reststreuung):

	δ_g (ppm)	s_{δ_g} (ppm)	δ_t (ppm)	s_{δ_t} (ppm)	ΔH (J/mol)	$s_{\Delta H}$ (J/mol)	Reststreuung s(ppm)
Pentan-1-CH_3	-6.61	0.45	0.82	0.24	4482	519	0.02
Pentan-2-CH_2	-5.77	0.10	1.74	0.74	3125	670	0.02
Hexan-1-CH_3	-5.85	0.50	0.65	0.28	4586	704	0.03
Hexan-2-CH_2	-4.72	0.28	1.65	1.28	2891	1148	0.03
Hexan-3-CH_2	-4.79	0.27	1.52	1.15	2959	1053	0.02
Heptan-1-CH_3	-5.77	0.05	1.32	0.22	3539	257	0.01
Heptan-2-CH_2	-5.64	5.40	2.72	1.58	2398	807	0.01
Heptan-3-CH_2	-9.61$^+$	25.94$^+$	11.64$^+$	51.56$^+$	847$^+$	2920$^+$	0.03$^+$
Octan-1-CH_3	-5.00	0.43	1.76$^+$	1.86$^+$	2893	1547	0.03
Octan-2-CH_2	-4.93	0.24	1.23	0.94	3511	1260	0.02
Octan-3-CH_2	-4.96	0.48	2.08	1.73	2689	1234	0.02
Nonan-1-CH_3	-6.09	0.17	1.06	0.36	3893	506	0.02
Nonan-2-CH_2	-7.92$^+$	10.20$^+$	6.83$^+$	20.68$^+$	1413$^+$	2899$^+$	0.02$^+$
Nonan-3-CH_2	-10.63$^+$	15.46$^+$	12.46$^+$	30.27$^+$	899$^+$	1675$^+$	0.02$^+$
Decan-1-CH_3	-4.76	2.32	2.22$^+$	6.00$^+$	2467$^+$	3601$^+$	0.02$^+$
Decan-2-CH_2	-7.07$^+$	24.54$^+$	7.85$^+$	48.82$^+$	1028$^+$	4789$^+$	0.02$^+$
Decan-3-CH_2	-6.88$^+$	20.03$^+$	7.92$^+$	39.81$^+$	975$^+$	3729$^+$	0.02$^+$

Tab. 6.4 : Angepaßte Werte für die Konformerenshifts (bezogen auf den Shift bei T=200 K) sowie für die Energiedifferenz zwischen gauche- und trans-Konformation

Einen Ergebnisvergleich mit Werten von Cheng und Bovey (40) zeigt Tabelle 6.5. Angegeben sind hier die Verschiebungsdifferenzen $|\delta_t - \delta_g|$. Bei den mit '+' indizierten Werten sind ebenso wie in Tab. 6.4 aus den schon erläuterten Gründen die Standardabweichungen für die Parameter größer als die Parameter selbst und die Werte deshalb mit Vorbehalt zu betrachten.

	eigene Werte $\lvert\delta_t - \delta_g\rvert$	Cheng, Bovey (40) $\lvert\delta_t - \delta_g\rvert$
Pentan-1-CH_3	7.43	5.3
Pentan-2-CH_2	7.51	3.7
Hexan-1-CH_3	6.51	5.0
Hexan-2-CH_2	6.37	3.7
Hexan-3-CH_2	6.30	2.8
Heptan-1-CH_3	7.10	4.8
Heptan-2-CH_2	8.35^+	3.0
Heptan-3-CH_2	21.26^+	1.0
Octan-1-CH_3	6.76	5.1
Octan-2-CH_2	6.16	3.4
Octan-3-CH_2	7.05	1.0

Tab. 6.5 : Vergleich der Verschiebungsdifferenzen

Wie die Ergebnisse der Anpassung zeigen, liegen die beobachteten chemischen Verschiebungen wie erwartet stärker auf der Seite der trans-Konformation (die beobachteten chemischen Verschiebungen δ_b^i liegen näher an δ_t^i als an δ_g^i). Die höhere Stabilität der trans- gegenüber der gauche-Konformation zeigt auch das positive Vorzeichen für ΔH (Tab. 6.4).

Vom Kettenende zur Kettenmitte hin nimmt der Energieunterschied zwischen trans- und gauche-Konformation in 1. Näherung ab, ΔH wird kleiner, der Wert für δ_b^i liegt weiter von δ_t^i entfernt und näher an δ_g^i. Die Verschiebungsdifferenz $|\delta_t^i - \delta_g^i|$ bleibt vom Kettenrand zur Kettenmitte hin in etwa konstant.

Dies ist ein Hauptunterschied zu den Ergebnissen von Cheng und Bovey, die eine abnehmende Verschiebungsdifferenz vom Kettenende zur Kettenmitte hin messen (siehe Tab. 6.5).

Sie erklären diese Abnahme damit, daß neben den konformativen Effekten noch andere Einflüsse dominierend sind, d.h. die Temperaturunabhängigkeit von δ_g^i und δ_t^i nicht gegeben ist. Dies war ja eine Hauptvoraussetzung für das beschriebene Anpassungsverfahren.

Die eigenen Ergebnisse zeigen jedoch, daß die beobachtete absolute Temperaturabhängigkeit sehr wohl zur Beschreibung des konformativen Effektes in 1. Näherung ausreicht, d.h. die beobachtete absolute Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung bei den n-Alkanen ist nur bedingt durch die unterschiedliche Besetzung von trans- bzw. gauche-Konformationsniveaus.
Dies ist auch von Ando und Nishioka (32) für n-Butan so angegeben. Für starre Moleküle ist der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen trans- und gauche-Konformation zu etwa 5 ppm bestimmt worden (91,92). Wie die eigenen Messungen zeigen, ist dieser Wert für alle Kohlenstoffe in 1-, 2- und 3-Stellung in der Kette in etwa erreicht, er ist im Mittel nur etwa 1,5-2 ppm größer ermittelt worden.
Man findet bei der Absolutbestimmung der Temperaturabhängigkeit keine Verminderung der Verschiebungsdifferenz $\left|\delta_g^i - \delta_t^i\right|$ entlang der Kette.

Die Ergebnisse von Cheng und Bovey sind erhalten worden durch Messungen gegen TMS als Standard in Lösungen mit Tetrachlorethan, d.h. es sind relative Temperaturabhängigkeiten, wodurch die Unterschiede zu den Ergebnissen dieser Arbeit erklärlich sind. Denkbar sind Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, die die beobachtete Abnahme der Verschiebungsdifferenzen $\left|\delta_g^i - \delta_t^i\right|$ vom Kettenende zur Kettenmitte hin bewirken können, zumal durch die vorliegende Arbeit Einflüsse auf die Temperaturabhängigkeiten durch Lösungsmitteleffekte gemessen worden sind (siehe Abschn.5.2).

Der Energieunterschied zwischen trans- und gauche-Konformationen ΔH ist entlang der Kohlenstoffkette abnehmend. Die Differenz in den trans-gauche-Energien für n-Butan ist

zu etwa 3400 J/mol bestimmt worden (siehe z.B. 88,32), für n-Pentan existiert ein entsprechender Wert von 2300 J/mol (93). Die durch Absolutbestimmung der Temperaturabhängigkeit erhaltenen Werte liegen im gleichen Größenbereich (Tab. 6.4).

Die Standardabweichungen $s_{\Delta H}$ zeigen, daß die ermittelten Werte teilweise mit einem großen Fehler behaftet sind. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wird durch den Wert für ΔH trotzdem die Annahme gestützt, daß die gefundenen Temperaturabhängigkeiten hauptsächlich durch das dynamische Gleichgewicht zwischen einer trans- und zwei gauche-Konformationen bedingt sind.
Die durch Absolutmessung der Temperaturabhängigkeit bestimmten Energien zeigen allgemein etwas größere Werte als in der Literatur beschrieben (32,88,89,91,92,93). Dies läßt darauf schließen, daß neben dieser konformativen Deutung noch zusätzliche Effekte berücksichtigt werden müssen, wie auch die Ergebnisse für die anderen Substanzklassen in dieser Arbeit zeigen. Hier sind besonders van der Waals-Wechselwirkungen und elektronische Temperatureffekte denkbar.

7. Zusammenfassung

Es wurden mehrere Meßzellen zur Absolutmessung der Temperaturabhängigkeit von chemischen Verschiebungen in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie konstruiert. Hierzu mußten die Locksubstanz und die Probe getrennt temperierbar gemacht werden, da im Normalfall der Messung Probe und Locksubstanz sowie noch ein eventuell hinzugefügter Standard gemeinsam temperiert werden und die Temperaturabhängigkeiten von Lock- und Referenzsubstanz in den Werten für die Probe enthalten sind, wo sie nicht oder nur sehr schwer eliminiert werden können.
Die Absolutmessung wurde realisiert durch Aufbringen einer Schlauchwendel auf die Außenwand des Meßkörpers um die Empfängerspule herum bzw. durch Umhüllung der Zellenaußenwand mit einem zylindrischen Glasmantel, um welchen die Empfängerspule gewickelt ist. Die auf 25.0°C thermostatierte Locksubstanz (D_2O) wird während der Messung getrennt von der Probe durch die Wendel bzw. den Zylindermantel gepumpt, während die Probe mit Hilfe einer eigenen Temperierflüssigkeit auf verschiedene Temperaturen gebracht wird.

Die Diskussion der Meßzelleneigenschaften ergab, daß von den beiden Typen die Zylindermantelmeßzelle für die beabsichtigten Messungen am besten geeignet ist, da hier aufgrund der besseren Locksignalspezifitäten eine höhere Feldstabilität und damit einhergehend frequenzstabilere Meßsignale erhalten werden konnten. Dies war wegen der Kleinheit der Effekte bei den beabsichtigten ^{13}C-Messungen zwingend erforderlich. Für verdünntere Lösungen und größere Temperaturverschiebungen, wie sie z.B. bei Protonenmessungen denkbar sind, ist die Schlauchwendelmeßzelle eine mögliche Alternative, da hier aufgrund des besseren Füllfaktors in der Empfängerspule höhere Empfindlichkeiten erreichbar sind.

Der erfaßbare Temperaturbereich liegt für die Probe im Bereich von -70°C bis +95°C (Temperierflüssigkeit Methanol von -70°C bis +35°C bzw. Wasser von +20°C bis +95°C), die Locksubstanz wird auf 25.0°C temperatur= konstant gehalten.

Die in ihrer Temperaturabhängigkeit absolut vermessenen Substanzen sind:

1. NMR-Standards bzw. gängige Lösungsmittel:
   Tetramethylsilan, Chloroform, Cyclohexan, Benzol, Aceton, Methanol, Schwefelkohlenstoff, Deuteriumoxid
2. Homologe Reihen:
   Chlormethane von Methylchlorid bis Chloroform
   Cycloalkane von Cyclopentan bis Cyclooctan
   n-Alkane von n-Pentan bis n-Decan
3. Gemische:
   Cyclohexan - Tetramethylsilan
   Cyclohexan - Aceton

Die Messungen ergaben in allen Fällen eine steigende Abschirmung der ^{13}C-Kerne mit steigender Temperatur, d.h. einen Hochfeldshift bei Temperaturerhöhung. Ein Vergleich mit Literaturdaten ergab teilweise übereinstimmende Ergebnisse. Die Abweichungen in den Literaturdaten zu den Ergebnissen dieser Arbeit liegen hauptsächlich darin begründet, daß vielfach nur relative Ergebnisse angegeben sind, d.h. die Temperaturabhängigkeit des Standards oder der Locksubstanz ist in den Meßergebnissen enthalten. Die Eliminierung dieses Temperatureffekts zur Gewinnung absoluter Daten ist oft nicht oder nur näherungsweise möglich, sodaß die beobachteten Abweichungen hierdurch hervorgerufen werden. Dies konnte an einigen Beispielen - wie z.B. Cyclohexan - quantitativ belegt werden.

Die absolut bestimmte Temperaturabhängigkeit für den wichtigsten Standard in der NMR-Spektroskopie, für Tetra= methylsilan (TMS), ist für die reine Substanz

$$\beta = -9{,}65 \cdot 10^{-3} \text{ ppm/K}.$$

Dieser Wert gilt nur für die Reinsubstanz und ist - wie die Ergebnisse an den Gemischen zeigen - bei binären Systemen (z.B. Probe und Lösungsmittel oder Probe in Gegenwart einer anderen Substanz) - von diesem Wert verschieden.

Die Meßergebnisse konnten qualitativ gedeutet werden. Die wichtigsten Faktoren für die beobachteten Temperatur= abhängigkeiten sind abnehmende van der Waals-Kräfte bei steigender Temperatur sowie Bindungswinkeländerungen hervorgerufen durch eine erhöhte molekulare Bewegung bei höherer Temperatur. Auch sterische Effekte sind zur Erklärung der Temperaturabhängigkeiten heranziehbar, wie die Ergebnisse bei den n-Alkanen zeigen. Ebenso können polare Gruppen oder Bindungen einen Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung haben.

Die Suche nach einer Substanz mit temperaturunabhängiger ^{13}C-chemischer Verschiebung erwies sich nicht als sehr erfolgreich. Läßt man den Einfluß der Dichte auf die chemische Verschiebung (siehe Abschnitt 4.2.1) außer acht, so zeigte sich bei Cyclohexan der kleinste Temperaturkoeffizient. Er ergab sich zu

$$\beta = -0{,}97 \cdot 10^{-3} \text{ ppm/K} .$$

8. Literaturverzeichnis

1) R. Kosfeld, L. Henke
Org. Magn. Reson. 8 (1976) 141

2) T. Ishiwara
Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 3 (1914) 303

3) S. Broersma
J. Chem. Phys. 17 (1949) 873

4) B. Cabrera, H. Fahlenbach
Z. Phys. 85 (1933) 568

5) K. Jakowski, W.T. Raynes
Org. Magn. Reson. 13 (1980) 438

6) K. Jakowski, W.T. Raynes
J. Chem. Res. (S) 1977 66

7) D.B. Cook, A.M. Davies, W.T. Raynes
Mol. Phys. 21 (1971) 113

8) K. Jakowski, W.T. Raynes
Mol. Phys. 34 (1977) 465

9) W.T. Raynes, G. Stanney
J. Magn. Reson. 14 (1974) 378

10) J.R. Zimmerman, M.R. Foster
J. Phys. Chem. 61 (1957) 282

11) A.D. Buckingham
J. Chem. Phys. 36 (1962) 3096

12) H. Spiesecke, W.G. Schneider
J. Chem. Phys. 35 (1961) 722

13) J.C. Hindman
J. Chem. Phys. 44 (1966) 4582

14) G.C. Levy, J.T. Bailey, D.A. Wright
J. Magn. Reson. 37 (1980) 353

15) J.F.M. Oth, K. Müllen, J.M. Gilles, G. Schröder
Helv.Chim. Acta 57 (1974) 1415

16) F.A.L. Anet, L. Kozerski
J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 3407

17) F.A.L. Anet, P.J. Degen, J. Krane
J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 2055

18) D.W. Vicrine, P.E. Peterson
Anal. Chem. 48 (1976) 1301

19) M.L. Kaplan, F.A. Bovey, H.N. Cheng
Anal. Chem. 47 (1975) 1703

20) A.L. van Geet
Anal. Chem. 42 (1970) 679

21) J. Bornais, S. Brownstein
J. Magn. Reson. 29 (1978) 207

22) L. Lunazzi, D. Macciantelli, F. Bernardi, K.U. Ingold
J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4573

23) R. Duerst, A. Merbach
Rev. Sci. Instr. 36 (1965) 1896

24) C.J. Jameson, A.K. Jameson, S.M. Cohen
J. Magn. Reson. 19 (1975) 385

25) C.J. Jameson, A.K. Jameson, S.M. Cohen
J. Chem. Phys. 67 (1977) 2771

26 C.J. Jameson
J. Chem. Phys. 67 (1977) 2814

27) C.J. Jameson
J. Chem. Phys. 66 (1977) 4977

28) C.J. Jameson
J. Chem. Phys. 66 (1977) 4983

29) A.K. Jameson, K. Schuett, C.J. Jameson, S.M. Cohen, H. Parker
J. Chem. Phys. 67 (1977) 2921

30) A.K. Jameson, C.J. Jameson
J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 8559

31) F.A.L. Anet, G.C. Levy
Science 180 (1973) 141

32) I. Ando, A. Nishioka
Bull. Chem. Soc. Japan 46 (1973) 706

33) W.M. Litchman, D.R. McLaughlin
Chem. Phys. Lett. 22 (1973) 424

34) H.J. Schneider, W. Freitag
J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 478

35) H.J. Schneider, W. Freitag, V. Hoppen
Org. Magn. Reson. 13 (1980) 266

36) H.J. Schneider, V. Hoppen
J. Org. Chem. 43 (1978) 3866

37) H.J. Schneider, E.F. Weigand
J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 8362, 8363

38) H.J. Schneider, W. Freitag, M. Schommer
J. Magn. Reson. 18 (1975) 393

39) J.W. DeHaan, L.J.M. van deVeen, A.R.N. Wilson, A.E. van der Hout-Lodder, C. Altona, D.H. Faber
Org. Magn. Reson. 8 (1976) 477

40) H.N. Cheng, F.A. Bovey
Org. Magn. Reson. 11 (1978) 457

41) R.L. Lipnick, E.W. Garbisch jr.
J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6370

42) R.L. Lipnick, E.W. Garbisch jr.
J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6375

43) I. Ando, A. Nishioka, M. Kondo
J. Magn. Reson. 21 (1976) 429

44) D. Höfner, J. Tamir, G. Binsch
Org. Magn. Reson. 11 (1978) 172

45) D. Höfner, S.A. Lesko, G. Binsch
Org. Magn. Reson. 11 (1978) 179

46) O.A. Subbotin, N.M. Sergeyev
J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 1080

47) H.J. Schneider, T. Keller, R. Price
Org. Magn. Reson. 4 (1972) 907

48) B.P. Cross, T. Schleich
Org. Magn. Reson. 10 (1977) 82

49) S. Combrisson, T. Prange
J. Magn. Reson. 19 (1975) 108

50) H.P.C. Hogenkamp, P.J. Vergamini, N.A. Matwiyoff
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 23 (1975) 2628

51) D.N. Lincoln, V. Wray
Org. Magn. Reson. 6 (1974) 542

52) J. Bornais, S. Brownstein
J. Magn. Reson. 29 (1978) 207

53) C. Piccini-Leopardi, O. Fabre, J. Reisse
Org. Magn. Reson. 8 (1976) 233

54) P.M. Henrichs, P.E. Peterson
J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 7449

55) G.J. Martin, M.L. Martin, S. Odoit
Org. Magn. Reson. 7 (1975) 2

56) R.M. Stevens, M. Karplus
J. Chem. Phys. 49 (1968) 1094

57) M. Karplus, J.A. Pople
J. Chem. Phys. 38 (1963) 2803

58) J.A. Pople
Mol. Phys. 7 (1964) 301

59) M. Karplus, T.P. Das
J. Chem. Phys. 34 (1961) 1683

60) J.A. Pople
J. Chem. Phys. 37 (1962) 60

61) J.A. Pople
J. Chem. Phys. 37 (1962) 53

62) H.M. McConnell
J. Chem. Phys. 27 (1957) 226

63) M. Karplus
Rev. Mod. Phys. 32 (1960) 455

64) J. Feeney, L.H. Sutcliffe, S.M. Walker
Mol. Phys. 11 (1966) 117

65) G.E. Maciel
J. Chem. Phys. 42 (1965) 2746

66) H. Spiesecke, W.G. Schneider
Tetrah. Lett. 14 (1961) 468

67) T.P. Forrest, J.G.K. Webb
Org. Magn. Reson. 12 (1979) 371

68) J.F. Bertran, M. Rodriguez
Org. Magn. Reson. 6 (1974) 525

69) R.J. Abraham, M.A. Cooper, T.M. Siverus, P.F. Swinton, H.G. Weder, L. Cavalli
Org. Magn. Reson. 6 (1974) 331

70) J.A. Lepoivre, H.O. Desseyn, F.C. Alderweireldt
Org. Magn. Reson. 6 (1974) 279

71) R.V. Norton, I.B. Douglass
Org. Magn. Reson. 6 (1974) 89

72) R.T. LaLonde, T.N. Donvito, A.M. Tsai, C. Wong
Org. Magn. Reson. 7 (1975) 191

73) H.H. Perkampus, M. Klampfer
Ber. Bunsen Ges. 78 (1974) 586

74) O.A. Gansow, D.A. Schexnayder, B.Y. Kimura
J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 3406

75) G.M. Bodner, L.J. Todd
Inorg. Chem. 13 (1974) 1335

76) H. Mahnke, R.J. Clark, R. Rosanske, R.K. Sheline
J. Chem. Phys. 60 (1974) 2997

77) R.A. Komoroski, L. Mandelkern
J. Polym. Sci., Polym. Symp. 54 (1976) 201

78) Dictionary of Values of Molecular Constants, edited under the direction of the Mathematical Institue, Oxford and the Centre de Chimique Theorique de France, Paris 1955, Vol.II

79) W. Dietrich, B. Fröhlich, G. Bergmann
J. Magn. Reson. 40 (1980) 519

80) B. Fröhlich, Diplomarbeit, Bochum 1978

81) W. Dietrich, B. Fröhlich, U. Günther, M. Wiecken
in Vorbereitung

82) M. Wiecken, Dissertation Bochum 1982

83) Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc. 1974

84) R.R. Dreisbach
Physical Properties of Chemical Compounds
in Advances in Chemistry Series, Band 15, 22 und 29
American Chemical Society, Washington DC, 1961

85) W. Dietrich, R. Gerhards
J. Magn. Reson. 44 (1981) 229

86) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen
II. Band, 10. Teil, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg,
New York, 1967

87) A.P. Wills, G.F. Boeker
Phys. Rev. 46 (1934) 907

88) D.M. Grant, E.G. Paul
J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 2984

89) E.G. Paul, D.M. Grant
J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 1701

90) L. Hoffmann, H. Hoffmann
Einführung in die Optimierung
Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1971, S. 180 ff.

91) D.M. Grant
Pure Appl. Chem. 27 (1964) 51

92) E. Lippmaa, T. Pehle, J. Paasivirta
Org. Magn. Reson. 5 (1973) 277

93) S. Mizushima, H. Okazaki
J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 3411

94) C.J. Jameson, A.K. Jameson, H. Parker
J. Chem. Phys. 68 (1978) 2868

95) H. Batiz-Hernandez, R.A. Bernheim
Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectr. 3 (1967) 63

96) M. Schindler, persönliche Mitteilung

97) A.D. Buckingham
Can. J. Chem. 38 (1960) 300

98) W.M. Litchman, D.M. Grant
J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 1400

99) P. Laszlo
Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectr. 3 (1967) 231

100) J. Dahm
Dissertation Bochum 1974

101) J. Wyman
J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 1482

102) L. Sachs
Angewandte Statistik, Springer Verlag Berlin,
Heidelberg, New York 1978, S. 320,341

Anhang A

1.) Least-Squares-Verfahren zur Bestimmung der Parameter einer Lorentzlinie

Die Einhüllende eines Free Induction Decay (FID) läßt sich durch eine mit der Zeit t abnehmende e-Funktion beschreiben:

$$Y^*(t) = I \cdot \exp(-t/T_2^*) \qquad (A.1)$$

mit T_2^* = Abklingkonstante der freien Induktion hervorgerufen durch die Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes, I = Gesamtintensität des Spektrums.

Die Fouriertransformierten (A.2) und (A.3) repräsentieren in ihrem reellen Term für eine einzelne Linie die Lorentzfunktion des Absorptionssignales und in ihrem imaginären Teil ein Dispersionssignal:

$$Y(\nu) = I \int_0^\infty \exp(-t/T_2^*)\ \exp(-2\pi i \nu t)\ dt \qquad (A.2)$$

$$Y(\nu) = \frac{I \cdot T_2^*}{1+(2\pi\nu T_2^*)^2} - i\ \frac{2\pi I \cdot T_2^{*2}\nu}{1+(2\pi T_2^* \nu)^2} \qquad (A.3)$$

Durch Einführung der Halbwertsbreite $2 \cdot B = 1/\pi T_2^*$ und Ersatz der Frequenz durch den Abstand vom Ort des Maximums $\nu = x - x_o$ läßt sich Gleichung (A.3) neu formulieren:

$$Y(x) = \frac{I_o B}{B^2+(x-x_o)^2} - i\ \frac{I_o(x-x_o)}{B^2+(x-x_o)^2} \qquad (A.4)$$

mit $I_o = I/2\pi$.

Nimmt man an, daß nach einer Fouriertransformation die Absorptions- und Dispersionskomponenten vermischt sind, und außerdem ein lokaler Untergrund G vorhanden ist, so läßt sich Gleichung (A.4) nach Dietrich (81) umformulieren:

$$Y(x) = \frac{I_o(B\sqrt{1-P^2} - P(x-x_o))}{B^2+(x-x_o)^2} + G \qquad (A.5)$$

wobei P (mit $|P| \leq 1$) die aktuelle Phasenlage des Signals beschreibt (P=0: reines Absorptionssignal; $P=\pm 1$: reines Dispersionssignal).

Die Fouriertransformation eines akkumulierten FID's ergibt einen Satz von äquidistanten Werten y(j), die die aktuellen Intensitäten des Spektrums repräsentieren. Durch die Einführung der Adresse j unter Zusammenfassung der Konstanten ergibt sich aus Gleichung (A.5):

$$Y(j) = \frac{a+pj}{1+\frac{j}{b}(c+j)} + G \qquad (A.6)$$

wobei
$$a = I_o(B\sqrt{1-P^2} + Px_o),$$
$$p = -I_o P,$$
$$b = B^2+x_o^2, \qquad (A.7)$$
und $c = -2x_o$

ist.

Der statistische, absolute Fehler ist $\delta_j = y_j - Y_j$, die relative Abweichung Δ_j, die sich auf die Amplitude des reinen Absorptionssignals bezieht, beträgt

$$\Delta_j = \frac{\delta_j}{1/(1+\frac{j}{b}(c+j))} = a+px+(G-y_j)(1+\frac{j}{b}(c+j)) \qquad (A.8)$$

Die für $\sum_j \Delta_j^2$ durchgeführte Least-Squares-Prozedur führt zu einem Satz von Normalgleichungen, der für die Parameter a,p,g,b und c gelöst werden kann. Der Normalgleichungssatz ergibt sich aus

$$\frac{\sum \partial(\Delta_j)^2}{\partial z_k} = 0 \quad \text{mit } z_k = a,p,g,b,c$$

Er ist in Gleichung (A.9) angegeben:

$$\begin{pmatrix} \sum_i y^2 & \sum_i xy^2 & \sum_i y & \sum_i xy & \sum_i x^2y \\ \sum_i xy^2 & \sum_i x^2y^2 & \sum_i xy & \sum_i x^2y & \sum_i x^3y \\ \sum_i y & \sum_i xy & \sum_i i & \sum_i x & \sum_i x^2 \\ \sum_i xy & \sum_i x^2y & \sum_i x & \sum_i x^2 & \sum_i x^3 \\ \sum_i x^2y & \sum_i x^3y & \sum_i x^2 & \sum_i x^3 & \sum_i x^4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b \\ c \\ a \\ p \\ g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_i x^2y^2 \\ \sum_i x^3y^2 \\ \sum_i x^2y \\ \sum_i x^3y \\ \sum_i x^4y \end{pmatrix} \quad (A.9)$$

Minimalisierung der Fehlerquadratsumme für die relativen Abweichungen erfüllt nicht die Bedingungen für ein Gauß-Optimierungsverfahren. Deshalb wird ein Gewichtsfaktor eingeführt, der die Abweichungen zwischen δ_j und Δ_j korrigiert. Als Gewichtsfaktoren werden die Y_j benutzt, die berechneten Werte für die Amplitude. Mit

$$Y_j = \frac{1}{1+\frac{j}{b}(c+j)} \quad (A.10)$$

erhält man

$$\sum_j \Delta_j^2 \, Y_j^2 \approx \sum_j \delta_j^2 \quad (A.11)$$

Das Gleichungssystem (A.9) verändert sich zu (A.12):

$$\begin{pmatrix} \sum_i y^2/w & \sum_i xy^2/w & \sum_i y/w & \sum_i xy/w & \sum_i x^2y/w \\ \sum_i x^2y^2/w & \sum_i x^2y^2/w & \sum_i xy/w & \sum_i x^2y/w & \sum_i x^3y/w \\ \sum_i y/w & \sum_i xy/w & \sum_i i/w & \sum_i x/w & \sum_i x^2/w \\ \sum_i xy/w & \sum_i x^2y/w & \sum_i x/w & \sum_i x^2/w & \sum_i x^3/w \\ \sum_i x^2y/w & \sum_i x^3y/w & \sum_i x^2/w & \sum_i x^3/w & \sum_i x^4/w \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b \\ c \\ a \\ p \\ g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_i x^2y^2/w \\ \sum_i x^3y^2/w \\ \sum_i x^2y/w \\ \sum_i x^3y/w \\ \sum_i x^4y/w \end{pmatrix} \quad (A.12)$$

wobei $w = (1+\frac{j}{b}(c+j))^2$ ist, mit b,c als Ergebnis des vorhergehenden Iterationsschrittes.
Gleichung (A.12) kann wie gewohnt gelöst werden. Dies wird mehrere Male unter Veränderung von b und c (berechnet aus dem jeweils vorhergehenden Iterations-schritt) in jedem Schritt durchgeführt, bis Konvergenz erreicht ist, was in der Regel nach 4 bis 5 Zyklen der Fall ist.

Zur Berechnung der gewünschten Werte

x_o = Linienort ,
B = Halbwertsbreite ,
I_o = Linienintensität ,
P = Phasenlage
und G = lokaler Untergrund (Basisniveau)

müssen die Substitutionen (A.7) rückgängig gemacht werden und man erhält:

$$\begin{aligned} x_o &= -c/2 \\ B &= \sqrt{b-x_o^2} \\ I_o &= \sqrt{\left(\frac{a+bx_o}{B}\right)^2+p^2} \\ P &= -\frac{p}{I_o} \\ G &= g \end{aligned} \qquad (A.13)$$

2.) Least-Squares-Verfahren zur Bestimmung der Parameter zweier überlagernder Lorentzlinien

Der für den Zweilinienfall anzupassende Ausdruck - entsprechend Gleichung (A.4) für den Einlinienfall - ist:

$$Y(x) = \frac{I_{o1}(B_1\sqrt{1-P_1^2} + P_1(x-x_{o1}))}{B_1^2 + (x-x_{o1})^2} + \frac{I_{o2}(B_2\sqrt{1-P_2^2} + P_2(x-x_{o2}))}{B_2^2 + (x-x_{o2})^2} + G \qquad (A.14)$$

wobei sich die Indizes 1 und 2 auf die beiden überlagernden Signale beziehen. Die Bedeutung der verwendeten Größen ist die gleiche wie im Einlinienfall (Gl.(A.5)).

mit
$$\begin{aligned} A &= I_{o1}(B_1\sqrt{1-P_1^2} + P_1x_{o1}) \\ E &= I_{o2}(B_2\sqrt{1-P_2^2} + P_2x_{o2}) \\ B &= -I_{o1}P_1 \\ F &= -I_{o2}P_2 \\ C &= B_1^2 + x_{o1}^2 \\ H &= B_2^2 + x_{o2}^2 \\ D &= -2x_{o1} \\ K &= -2x_{o2} \end{aligned} \qquad (A.15)$$

ergibt sich:

$$Y(x) = \frac{A+Bx}{C+Dx+x^2} + \frac{E+Fx}{H+Kx+x^2} + G \qquad (A.16)$$

Durch Zusammenfassung der Brüche in Gleichung (A.16) erhält man:

$$Y(x) = \frac{AH + EC + (AK+BH+ED+CF)x + (A+BK+E+DF)x^2 + (B+F)x^3}{CH + (CK+DH)x + (C+DK+H)x^2 + (D+K)x^3 + x^4} + G \qquad (A.17)$$

Durch Multiplikation der Gleichung (A.17) mit ihrem Nenner und den Substitutionen

$$
\begin{aligned}
y &= Y(x) \\
a &= CH \\
b &= CK + DH \\
c &= C + DK + H \\
d &= D + K \\
e' &= AH + EC + GCH \\
f' &= AK + BH + ED + CF + G(CK + DH) \\
h' &= A + BK + E + DF + G(C + DK + H) \\
i' &= B + F + G(D + K) \\
g &= G
\end{aligned}
\qquad (A.18)
$$

wird Gleichung (A.17) zu (A.19):

$$ay + bxy + cx^2y + dx^3y + x^4y = e'+f'x + h'x^2 + i'x^3+ gx^4 \qquad (A.19)$$

Hieraus folgt:

$$x^4y = -ay -bxy -cx^2y -dx^3y +e' +f'x +h'x^2 +i'x^3 +gx^4 \qquad (A.20)$$

Setzt man nun noch

$$
\begin{aligned}
a' &= -a \\
b' &= -b \\
c' &= -c \\
d' &= -d
\end{aligned}
\qquad (A.21)
$$

so erhält man Gleichung (A.22), die der Least-Squares-Prozedur mit den unbekannten Parametern a',b',c',d',e', f',h',i' und g zu unterwerfen ist ähnlich Gleichung (A.9):

$$a'y+b'xy+c'x^2y+d'x^3y+e'+f'x+h'x^2+i'x^3+gx^4-x^4y = 0 \qquad (A.22)$$

Der Gewichtsfaktor, der die Abweichungen zwischen δ_i

und Δ_i korrigiert, und durch dessen Quadrat die einzelnen Summenglieder der Least-Squares-Matrix dividiert werden müssen, ergibt sich ähnlich Gleichung (A.10) zu

$$Y_i = \frac{1}{1+\frac{x}{a'}(b' + x(c' + x(d' + x)))} \qquad (A.23)$$

Bei der Division der einzelnen Summenglieder des Normalgleichungssystems durch das Quadrat der Gl.(A.23) werden die Werte für a', b', c' und d' aus dem jeweils vorhergehenden Iterationsschritt berechnet. Der iterative Prozeß konvergiert im Normalfall nach etwa 7-10 Schritten.

Die Berechnung der gewünschten Parameter

x_{o1}, x_{o2} Linienorte ,
B_1, B_2 Halbwertsbreiten,
I_{o1}, I_{o2} Linienintensitäten
und P_1, P_2 Halbertsbreiten

für beide Linien sowie des Grundlinienniveaus G aus den angepaßten Größen a', b', c', d', e', f', h' und i' sowie g gestaltet sich aufwendiger als im Einlinienfall:

Die Substitutionen für die Nennerfunktion in Gl.(A.17) waren:

$$a = CH \qquad (A.24)$$
$$b = CK + DH \qquad (A.25)$$
$$c = C + DK + H \qquad (A.26)$$
$$d = D + K \qquad (A.27)$$

Die Werte für die rechten Seiten ergeben sich hierbei aus den Substitutionen (A.15).
Die Gleichung (A.24) wird nach C aufgelöst und in Gleichung (A.25) eingesetzt. Es ergibt sich:

$$b = DH + \frac{aK}{H} \qquad (A.28)$$

Gleichung (A.24) aufgelöst nach C und eingesetzt in Gleichung (A.26) gibt für a :

$$a = cH - H^2 - DKH \qquad (A.29)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (A.29) in Gleichung (A.28) erhält man für H:

$$H = \frac{b - cK + DK^2}{D - K} \qquad (A.30)$$

Setzt man Gl.(A.30) in Gl.(A.29) ein, so ergibt sich:

$$a = \frac{(c-DK)(b-cK+DK^2)}{D-K} - \frac{(b-cK+DK^2)^2}{(D-K)^2} \qquad (A.31)$$

Es wird nun zur weiteren Berechnung zunächst der Abstand J der beiden Linienmaxima eingeführt mit dem Schwerpunkt O_o zwischen beiden Linien:

Aus Gleichung (A.15) erhält man:

$$D = -2x_{o1} \quad ; \quad K = -2x_{o2} \qquad (A.32)$$

Aus obigen Definitionen für J ergibt sich sofort:

$$\begin{aligned} x_{o1} &= O_o - J/2 \\ x_{o2} &= O_o + J/2 \end{aligned} \qquad (A.33)$$

Mit Gleichung (A.32) und Gleichung (A.33) werden folgende Ausdrücke bestimmt:

$$D-K = 2 \cdot J \qquad (A.34)$$

$$D+K = -4 \cdot O_o \qquad (A.35)$$

$$D \cdot K = (d/2)^2 - J^2 \qquad (A.36)$$

$$D \cdot K^2 = -8O_o^3 - 4\,O_o^2 J + 2\,O_o J^2 + J^3 \qquad (A.37)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (A.34) bis (A.37) in Gleichung (A.31) erhält man nach einigem Umformen:

$$J^6 + J^4\,(2c - 12\,O_o^2) + J^2\,(c^2 + 48\,O_o^4 - 4bO_o - 16\,cO_o^2 - 4a) - b^2 - 4\,bcO_o + 16\,bO_o^3 - 4\,c^2O_o^2 + 32\,cO_o^4 - 64\,O_o^6 = 0 \qquad (A.38)$$

Setzt man

$$J^2 = K \qquad (A.39)$$

so erhält man eine lösbare Gleichung 3. Grades in K :

$$K^3 + u\,K^2 + v\,K + t = 0 \qquad (A.40)$$

mit
$$u = 2c - (3/4)\,d^2$$
$$v = c^2 + (3/16)\,d^4 + bd - cd^2 - 4a \qquad (A.41)$$
$$t = -b^2 + bcd - bd^3/4 - c^2d^2/4 + cd^4/8 - d^6/64$$

Gleichung (A.40) enthält nur die im Least-Squares-Verfahren bestimmten Parameter und ist deshalb lösbar.

Wie sich in der Praxis zeigte, hat Gleichung (A.40) immer eine reelle und zwei komplexe Lösungen. Die beiden komplexen Lösungen konnten verworfen werden, die reelle Lösung ist das Quadrat des Abstandes J beider Linien.

Zur Ermittlung der Werte für K in Gleichung (A.40) wurde zunächst eine Lösung durch "regula falsi" iterativ bestimmt und das Gleichungssystem 3. Grades auf ein System 2. Grades reduziert. Danach konnten die beiden übrigen Lösungen direkt erhalten werden.

Es ergibt sich durch Rückgängigmachen der Substitution (A.39)

$$J = \sqrt{K} \tag{A.42}$$

und man erhält direkt die beiden Linienorte durch Einsetzen in Gleichung (A.33).
Durch Umkehr der Substitutionen für C und H der Gl. (A.15) ergeben sich nun sofort die Halbwertsbreiten B_1 und B_2 :

$$\begin{aligned} B_1 &= \sqrt{C - x_{o1}^2} \\ B_2 &= \sqrt{H - x_{o2}^2} \end{aligned} \tag{A.43}$$

Aus den Substitutionen für e', f', h' und i' in Gl.(A.18) lassen sich bilden:

$$AH + EC = e' - GCH \tag{A.44}$$
$$AK + BH + ED + CF = f' - G(CK+DH) \tag{A.45}$$
$$A + BK + E + DF = h' - G(C+DK+H) \tag{A.46}$$
$$B + F = i' - G(D+K) \tag{A.47}$$

Dies entspricht mit den übrigen Substitutionen in Gleichung (A.18):

$$AH + EC = e' - Ga \tag{A.48}$$
$$AK + BH + ED + CF = f' - Gb \tag{A.49}$$
$$A + BK + E + DF = h' - Gc \tag{A.50}$$
$$B + F = i' - Gd \tag{A.51}$$

Setzt man nun noch die Substitutionen (A.21) ein, so ergibt sich folgende Matrizengleichung:

$$\begin{pmatrix} H & 0 & C & 0 \\ K & H & D & C \\ 1 & K & 1 & D \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A \\ B \\ E \\ F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e' + ga' \\ f' + gb' \\ h' + gc' \\ i' + gd' \end{pmatrix} \tag{A.52}$$

Auf der rechten Seite des Gleichungssystems (A.52) stehen nur die im Least-Squares-Verfahren angepaßten Parameter, die Ausdrücke in der Matrix auf der linken Seite für C, H, K und D sind nach Gleichungen (A.24), (A.30) und (A.32) berechenbar, sodaß sich die Unbekannten A, B, E und F bestimmen lassen.

Durch Rückgängigmachen der übrigen Substitutionen der Gleichung (A.16) lassen sich die noch übrig bleibenden Linienparameter berechnen:
Für die Phasenlagen P_1, P_2 gilt:

$$P_1 = \sqrt{\frac{B^2 g_1^2}{(A+Bx_{o1})^2 - B^2 g_1^2}} \; ; \; P_2 = \sqrt{\frac{F^2 g_2^2}{(E+Fx_{o2})^2 + F^2 g_2^2}} \qquad (A.53)$$

Die Intensitäten ergeben sich zu

$$I_{o1} = \frac{B}{P_1} \quad ; \quad I_{o2} = \frac{F}{P_2} \qquad (A.54)$$

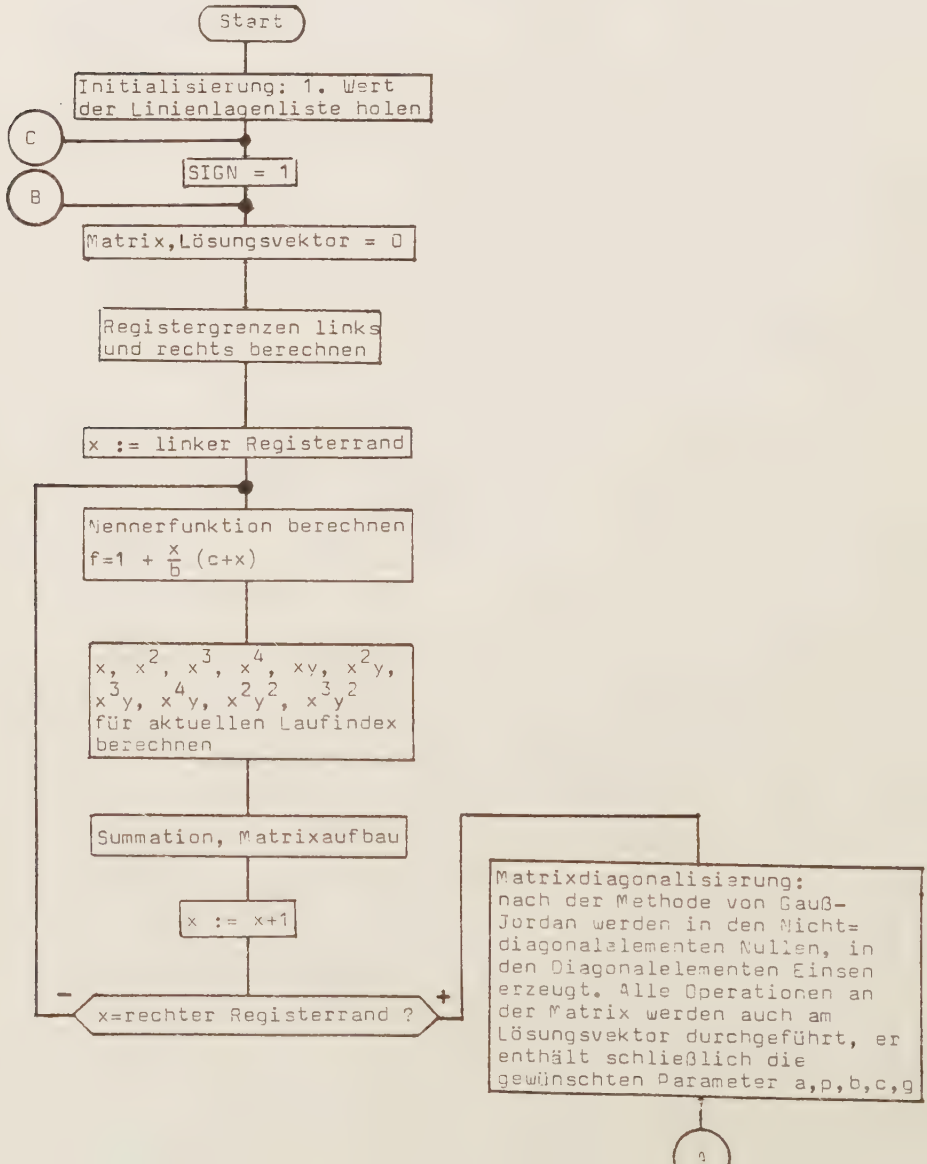
Schließlich ist das Basisniveau am Ort der Linien

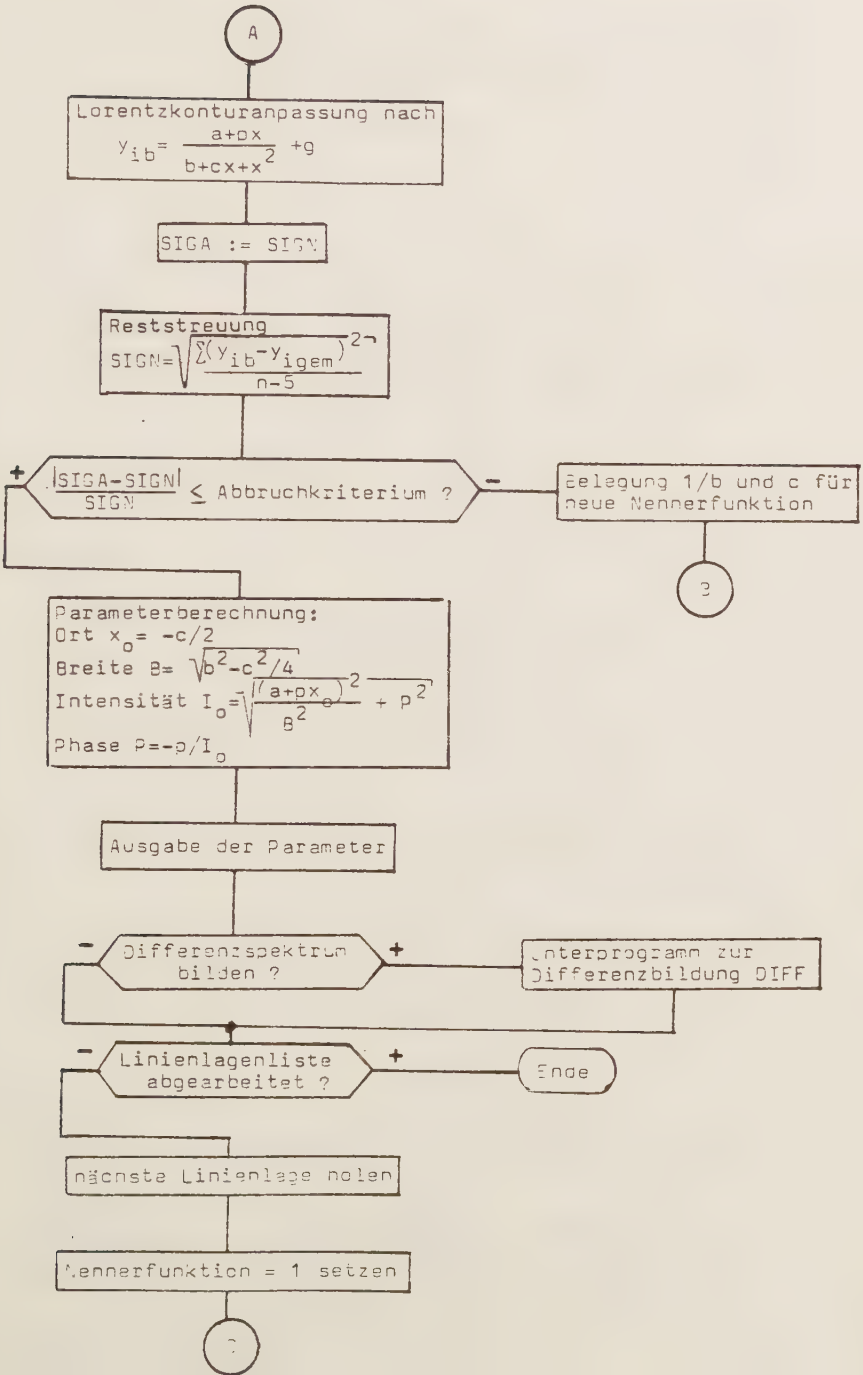
$$G = g \qquad (A.55)$$

Wichtig ist, daß man sich die Vorzeichen der Klammerausdrücke in Gleichung (A.53), $(A+Bx_{o1})$ und $(E+Fx_{o2})$, vor der Quadrierung merkt und sie nach erfolgter Quadrierung der Ausdrücke wieder hinzufügt. Dies ermöglicht die Anpassung von negativen Intensitäten, wie sie z.B. bei Relaxationszeitmessungen mit der Inversion-Recovery-Methode auftreten können.

3.1) Flußdiagramm zum Least-Squares-Verfahren zur Anpassung der Parameter einer Lorentzlinie

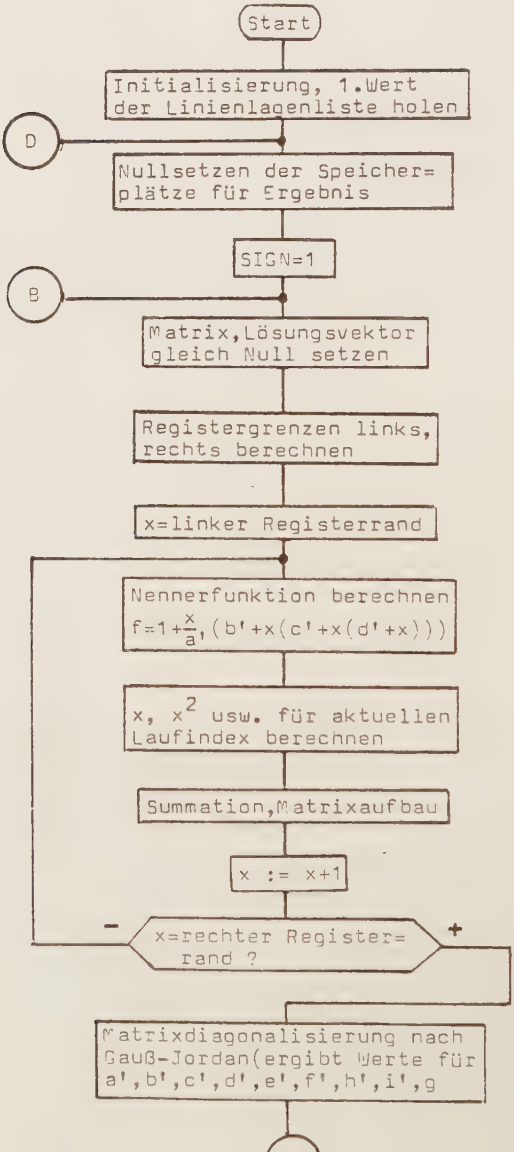
vorher: Eingabe von Linienlagen, Anpassintervall, Abbruch= kriterium

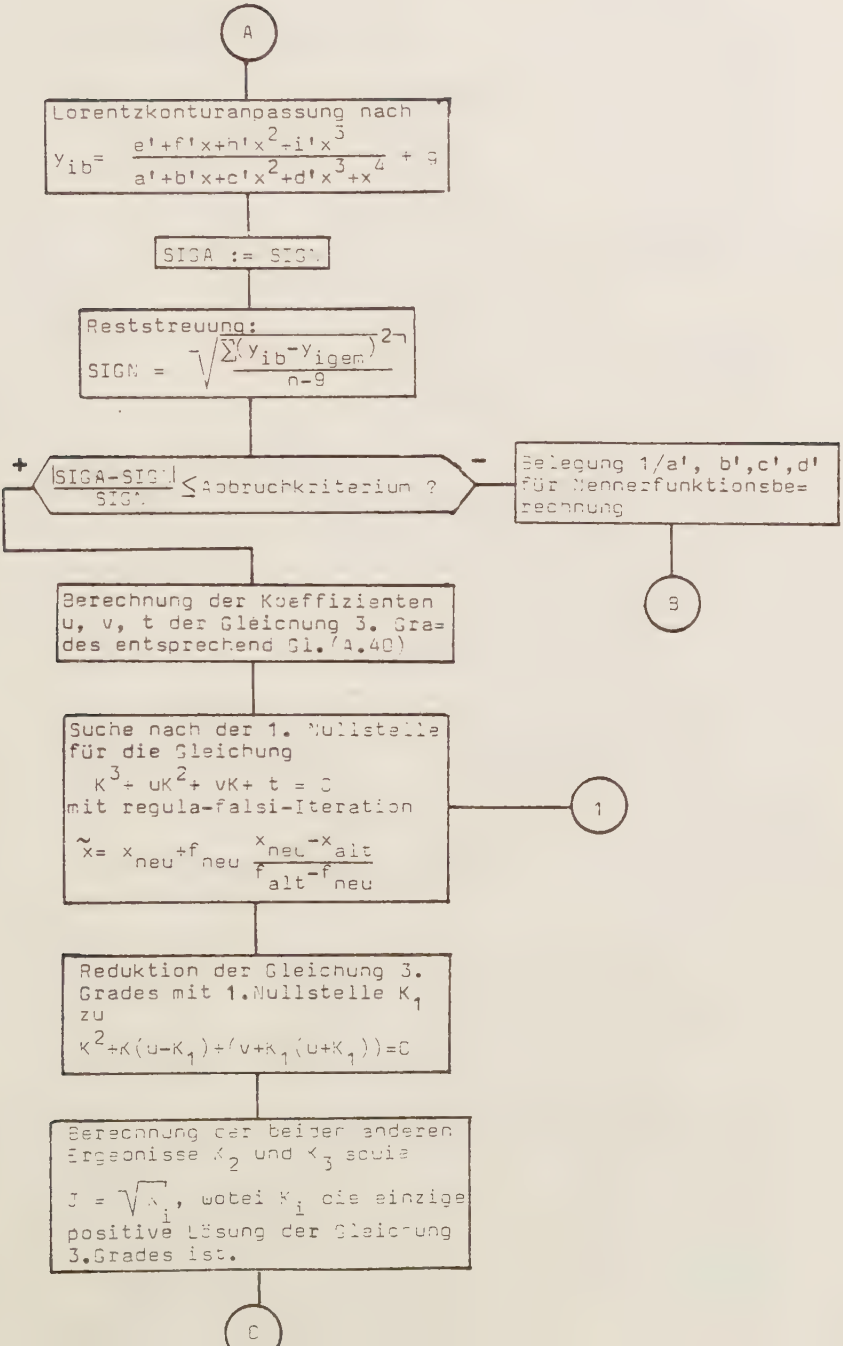


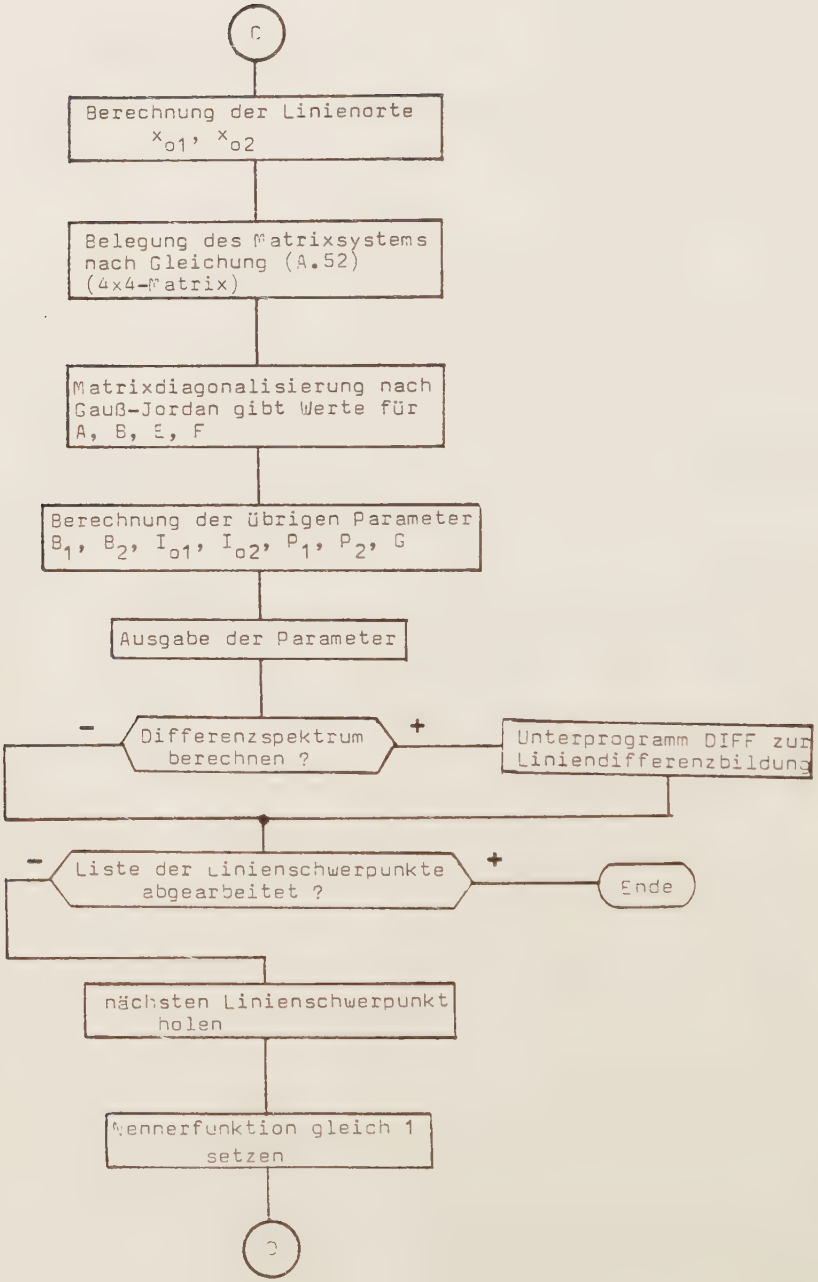

A
Lorentzkonturanpassung nach
$y_{ib} = \frac{a+px}{b+cx+x^2} + g$
SIGA := SIGN
Reststreuung
$SIGN = \sqrt{\frac{\sum (y_{ib} - y_{igem})^2}{n-5}}$
+
$\frac{|SIGA-SIGN|}{SIGN} \leq$ Abbruchkriterium ?
-
Belegung 1/b und c für neue Nennerfunktion
B
Parameterberechnung:
Ort $x_o = -c/2$
Breite $B = \sqrt{b^2 - c^2/4}$
Intensität $I_o = \sqrt{\frac{(a+px_o)^2}{B^2} + p^2}$
Phase $P = -p/I_o$
Ausgabe der Parameter
-
Differenzspektrum bilden ?
+
Unterprogramm zur Differenzbildung DIFF
-
Linienlagenliste abgearbeitet ?
+
Ende
nächste Linienlage holen
Nennerfunktion = 1 setzen
C

3.2) Flußdiagramm zum Least-Squares-Verfahren zur Anpassung der Parameter zweier überlagernder Lorentzlinien

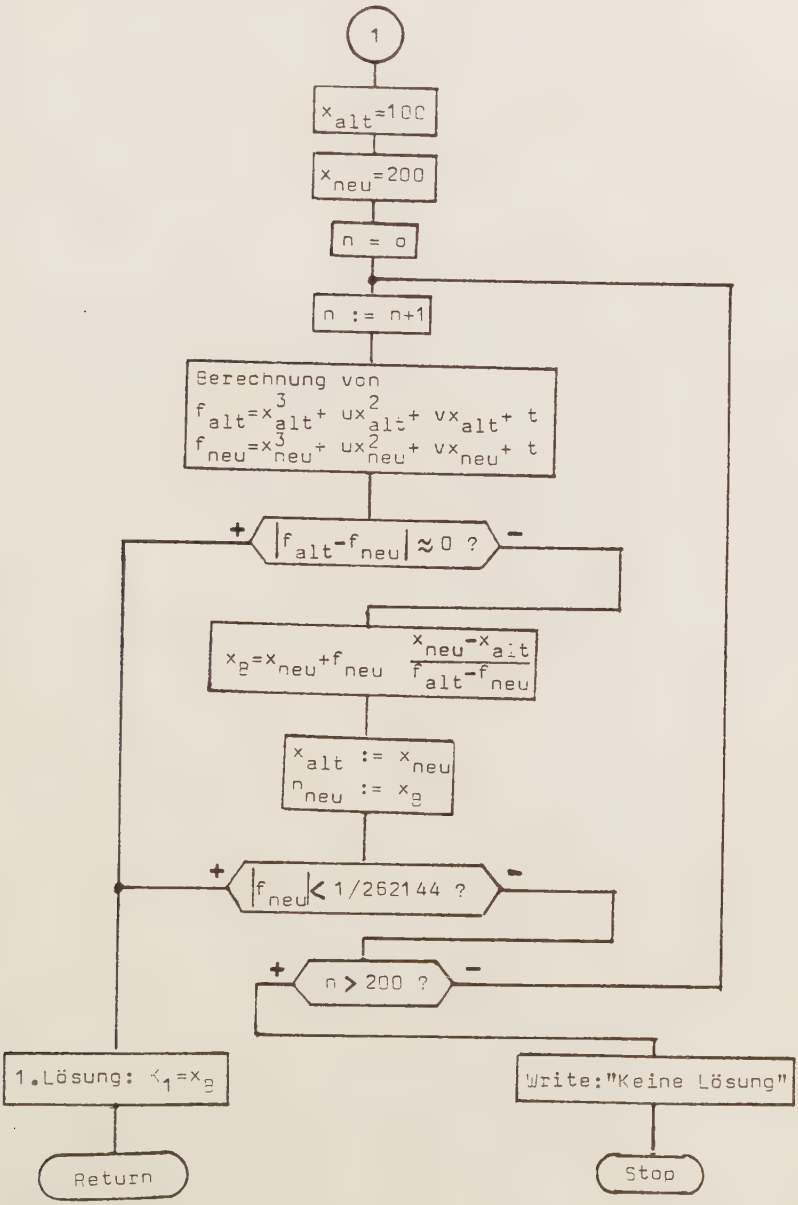
vorher: Eingabe von Linienschwerpunkten, Anpassintervallen, Abbruchkriterium



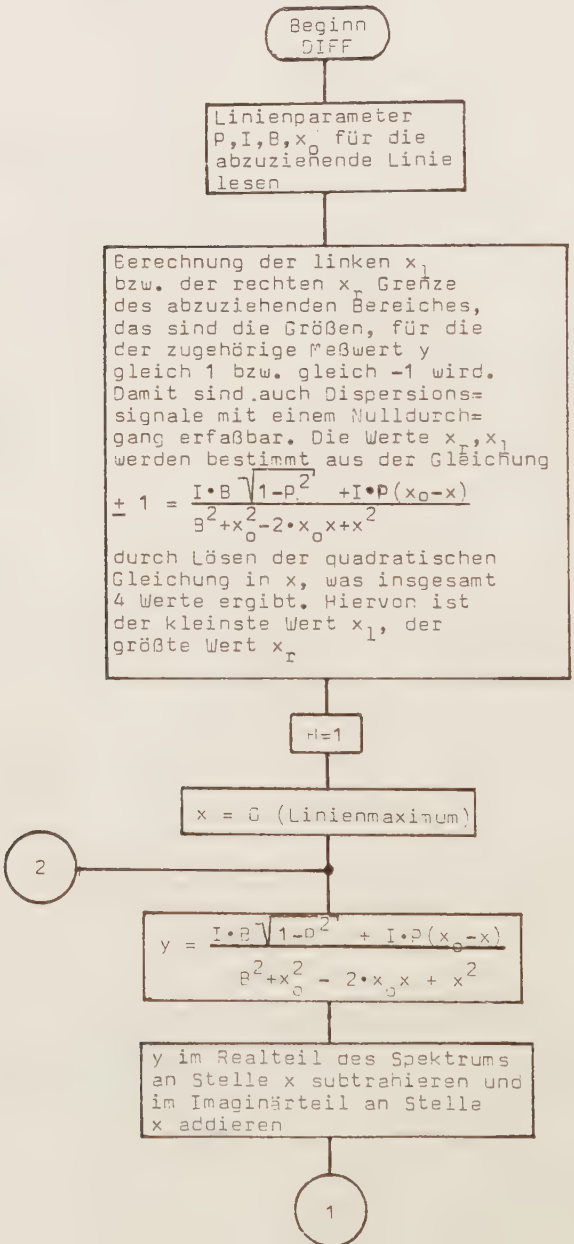

A
Lorentzkonturanpassung nach
$y_{ib} = \frac{e'+f'x+h'x^2+i'x^3}{a'+b'x+c'x^2+d'x^3+x^4} + g$
SIGA := SIGN
Reststreuung:
$SIGN = \sqrt{\frac{\sum(y_{ib}-y_{igem})^2}{n-9}}$
+
$\frac{|SIGA-SIGN|}{SIGN} \leq$ Abbruchkriterium ?
-
Belegung 1/a', b',c',d' für Nennerfunktionsberechnung
B
Berechnung der Koeffizienten u, v, t der Gleichung 3. Grades entsprechend Gl.(A.40)
Suche nach der 1. Nullstelle für die Gleichung
$K^3 + uK^2 + vK + t = 0$
mit regula-falsi-Iteration
$\tilde{x} = x_{neu} + f_{neu} \frac{x_{neu}-x_{alt}}{f_{alt}-f_{neu}}$
1
Reduktion der Gleichung 3. Grades mit 1.Nullstelle K_1 zu
$K^2+K(u-K_1)+(v+K_1(u+K_1))=0$
Berechnung der beiden anderen Ergebnisse K_2 und K_3 sowie
$J = \sqrt{K_i}$, wobei K_i die einzige positive Lösung der Gleichung 3.Grades ist.
C

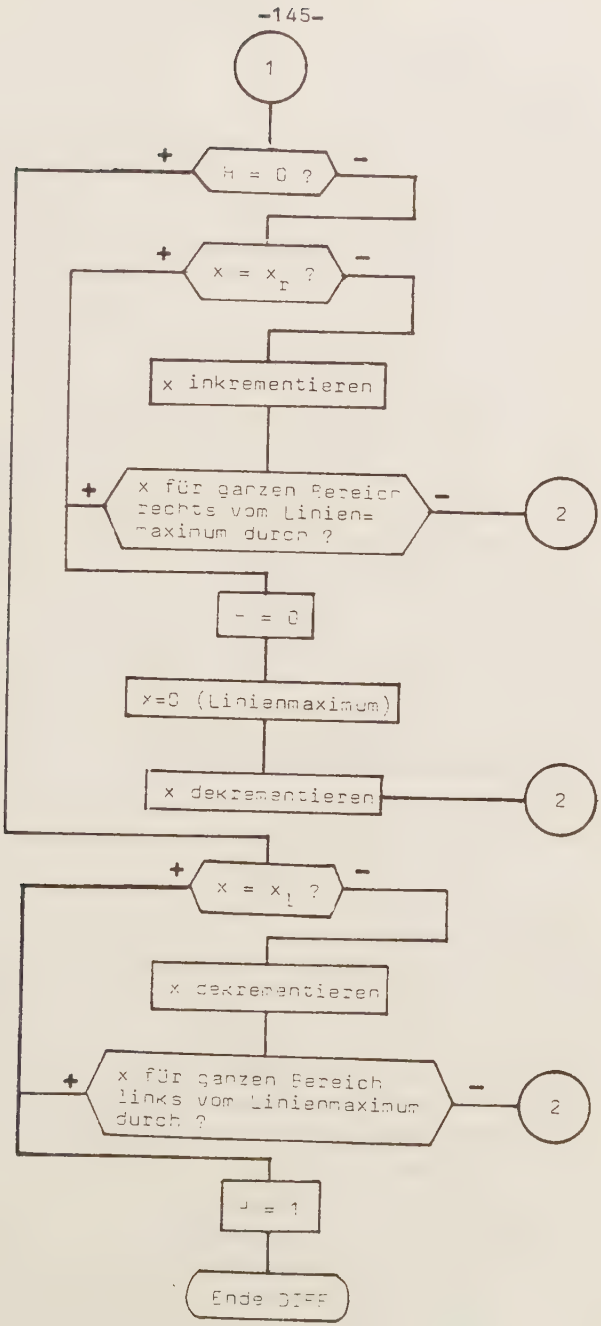

C
Berechnung der Linienorte
x_{o1}, x_{o2}
Belegung des Matrixsystems nach Gleichung (A.52) (4x4-Matrix)
Matrixdiagonalisierung nach Gauß-Jordan gibt Werte für A, B, E, F
Berechnung der übrigen Parameter
B_1, B_2, I_{o1}, I_{o2}, P_1, P_2, G
Ausgabe der Parameter
-
Differenzspektrum berechnen ?
+
Unterprogramm DIFF zur Liniendifferenzbildung
-
Liste der Linienschwerpunkte abgearbeitet ?
+
Ende
nächsten Linienschwerpunkt holen
Nennerfunktion gleich 1 setzen
C

4.1) Unterprogramm zur Bestimmung der 1. Nullstelle einer Gleichung 3. Grades mittels "regula-falsi"-Iteration



4.2) Unterprogramm DIFF zur Subtraktion einer angepaßten Linie aus dem gemessenen Spektrum




1
+
H = 0 ?
-
+
x = x_r ?
-
x inkrementieren
+
x für ganzen Bereich rechts vom Linienmaximum durch ?
-
2
H = 0
x=0 (Linienmaximum)
x dekrementieren
2
+
x = x_l ?
-
x dekrementieren
+
x für ganzen Bereich links vom Linienmaximum durch ?
-
2
H = 1
Ende DIFF

5.) Meßwertetabellen

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Meßwertetabellen enthalten die aus den Rohdaten nach Gleichungen (4.32) und (4.33) umgerechneten Meßwerte unter Einbeziehung der in Abschnitt 4.2 angegebenen Suszeptibilitätskorrekturen. Zur Errechnung dieser Tabellen wurde folgendermaßen vorgegangen:

1.) Bestimmung der Linienlagen im Spektrometerrechner mit dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Anpaß= verfahren. In der Regel wurde für jede Substanz die Linienlage etwa 10 mal ermittelt und der Mittelwert für die weiteren Umrechnungen zugrunde gelegt.
2.) Umrechnung der Kernspeicheradressen des Computers mit Gleichung (4.32) in eine Frequenz
3.) Umrechnung der Frequenzdaten für von T_L=25.0°C abweichende Locktemperatur. In der Regel wurde die Locksubstanz auf $24.5^{\circ} < T_L < 25.5^{\circ}$C temperiert. Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Ver= schiebung von D_2O ist - wie in Abschnitt 5.3 beschrieben - $\beta = -15.4 \cdot 10^{-3}$ppm/K. Dies ent= spricht etwa -0.33 Hz/K. Die Korrektur ist also nur sehr klein, wurde aber auf jeden Fall mit eingerechnet.
4.) Einrechnung der Korrekturen für die Temperier= flüssigkeiten Methanol und Wasser entsprechend Abbildung 4.5. Auch diese Werte sind relativ klein, wurden aber trotzdem berücksichtigt.
5.) Da für den Wechsel der Temperierflüssigkeit ein größerer Umbau am Spektrometer vorzunehmen war, ließen sich danach nicht in allen Fällen die Linienlagen exakt reproduzieren, was dazu führte, daß in einigen Temperaturabhängigkeitsmessungen die Geraden für den Bereich der Methanoltemperie= rung (tiefe Temperaturen) und der Wasser= temperierung (hohe Temperaturen) eine Parallel= verschiebung in der Frequenz aufwiesen, d.h. nicht

nahtlos aneinander anschlossen. Da nur die Temperaturkoeffizienten, nicht aber die absoluten Linienfrequenzen ermittelt werden sollten, wurde über den Temperaturbereich T_p= 20°C bis 35°C für beide Temperierflüssigkeiten übergeschneidend gemessen und die Ausgleichskurve für die wassertemperierten Werte so parallelverschoben, daß die beiden Frequenzen für die methanoltemperierte und die wassertemperierte Ausgleichskurve bei T_p=20.0°C gleich wurden. In der Praxis ergaben sich hier Parallelverschiebungen von 0.5-1.5 Hz für die wassertemperierten Meßwerte.

6.) Umrechnung der Frequenzwerte entsprechend Gleichung (4.33). Hierbei wurde als Bezugspunkt die Frequenz der betreffenden Linie bei T=200 K herangezogen und alle Werte auf

$$\delta\,(200K) = 0 \text{ ppm}$$

normiert.

7.) Einrechnung der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Dichteänderung und damit einhergehender Lageänderung des Resonanzsignales aufgrund der Suszeptibilitätsänderung in der Probe

Das in diesen 7 Schritten beschriebene Korrekturverfahren wurde in einem Fortran-Rechenprogramm so programmiert, daß auf Eingabe der Meßbedingungen, der Proben- und Locktemperaturen und der Rohdaten (Kernspeicheradressen) die korrigierten Meßwerte berechnet werden. Dabei sind die Werte der Tabelle 4.1 sowie die Gleichungen (4.29) und (4.30) für die Suszeptibilitätskorrekturen und die Temperaturabhängigkeit von D_2O fest im Programm eingebaut.

Nach Durchführung der Korrekturschritte für jede Substanz ergaben sich die im folgenden aufgeführten Werte. Hierbei gelten folgende Symbole bzw. Abkürzungen:

f_{OF} = Offsetfrequenz für Sendeimpuls
DW = Dwelltime
DE = Delaytime
t_p = Pulsbreite
$f_{^1H}$ = ^{1}H-Entkopplungsfrequenz
T_P = Probentemperatur
T_L = Locktemperatur

5.1) Meßwertetabellen für Standardsubstanzen

In Tabelle A.1 sind die Meßbedingungen für die gemessenen Standardsubstanzen aufgeführt:

Substanz	f_{OF} (Hz)	DW (µs)	DE (µs)	Scans	t_p (µs)	$f_{^1H}$ (Hz)	Entkoppl.-mod.
TMS	6700	500	125	16	37	90 023 096	CW
Chloroform	8200	200	125	32	37	90 023 774	CW
Cyclohexan	6900	1667	125	4	37	90 023 237	CW
Benzol	9100	1667	125	4	37	90 023 720	CW
Aceton$^+$	8750	400	200	128	10	90 023 277	Breitband
Methanol	7500	1000	200	4	40	90 023 481	Breitband
CS_2	10740	1668	200	8	37	-	-
D_2O^{++}	-	-	-	-	-	-	-

$^+$ Umrechnungsbedingungen für Aceton (Methyllinie und Carbonyllinie) siehe Abschnitt 5.1.5, Gleichung (5.1)a bzw. (5.1)b

$^{++}$ Messung für D_2O erfolgte über Messung der Cyclohexan-linie, siehe Abschnitt 5.1.4

Tab. A.1 : Meßbedingungen für Standardsubstanzen

5.1.1 bis 5.1.8 geben die Meßwerte an:

5.1.1 Tetramethylsilan

T_p (K)	Linienlage (ppm)
212.85	-0.1317
229.85	-0.2831
240.85	-0.3875
252.65	-0.5119
262.25	-0.6136
273.05	-0.5561
282.80	-0.7863
294.15	-0.9175
295.15	-0.9782
293.00	-0.8731
304.25	-0.9801
313.35	-1.0840
323.15	-1.1729
333.75	-1.2685
344.65	-1.4180

5.1.2 Chloroform

T_p (K)	Linienlage (ppm)
211.81	-0.0971
218.80	-0.1268
219.75	-0.1162
230.95	-0.1678
243.25	-0.2386
253.19	-0.2656
262.67	-0.3137
272.70	-0.3465
281.72	-0.4004
291.84	-0.4508
296.63	-0.4684
309.69	-0.5385
313.35	-0.5498
329.65	-0.6364
338.79	-0.7156
349.17	-0.7993
359.35	-0.8782
359.65	-0.9405
359.82	-0.8550

5.1.3 Cyclohexan

T_p (K)	Linienlage (ppm)
288.30	-0.2259
298.65	-0.2537
309.05	-0.2736
318.05	-0.2915
328.75	-0.3230
340.80	-0.3457
349.55	-0.3758
354.95	-0.4071

5.1.4 Deuteriumoxid

T_p (K)	Linienlage (ppm)
291.95	-1.4182
298.30	-1.4391
308.25	-1.6729
312.30	-1.7266
324.85	-1.8188

5.1.5 Benzol

T_p (K)	Linienlage (ppm)
298.63	-0.3339
308.22	-0.3298
308.13	-0.3781
308.80	-0.4176
319.63	-0.4587
328.55	-0.4820
338.13	-0.5185
346.78	-0.5599
353.98	-0.5719

5.1.6 Aceton

T_p (K)	Linienlage (ppm) CH_3	Dec
208.08	-0.1232	-0.1339
218.09	-0.2301	-0.3818
232.29	-0.2432	-0.5497
244.65	-0.3412	-0.7774
256.36	-0.3938	-0.9721
269.92	-0.4984	-1.1910
279.78	-0.5849	-1.3558
292.20	-0.7319	-1.5174
292.80	-0.8885	-1.8053
303.34	-0.7781	-1.7958
304.20	-0.7648	-1.7921
313.92	-0.8281	-1.8276
324.20	-0.9359	-2.1217
334.85	-1.0618	-2.3293
343.41	-1.1486	-2.4893
354.95	-1.2462	-2.6812
364.59	-1.3280	-2.8631

5.1.7 Methanol

T_D (K)	Linienlage (ppm)
216.44	-0.0578
226.80	-0.0657
241.24	-0.1120
251.75	-0.1345
263.17	-0.1668
272.41	-0.1873
280.60	-0.2114
290.36	-0.2370
291.26	-0.2395
300.41	-0.2538
304.00	-0.2728
309.69	-0.2967
315.94	-0.3132
324.53	-0.3252
333.83	-0.3579
343.21	-0.3738
354.45	-0.4222

5.1.8 Schwefelkohlenstoff

T_p (K)	Linienlage (ppm)
286.91	-0.3623
300.40	-0.4271
314.33	-0.4739
332.90	-0.5782
354.52	-0.6414

5.2) Meßwertetabellen für Chlormethane

Tabelle A.2 zeigt die Meßbedingungen für diese Substanzklasse:

Substanz	f_{OF} (Hz)	DW (µs)	DE (µs)	Scans	t_p (µs)	f_1 (MHz)	Entkopp.-modus
$CHCl_3$	8200	2000	125	32	37	90 023 774	CW
CH_2Cl_2	7610	1667	200	4	40	90 023 622	CW
CH_3Cl	7060	1667	150	4	47	90 023 552	Breitband

Tab. A.2 : Meßbedingungen für die Chlormethane

Die mit diesen Meßbedingungen und den beschriebenen Korrekturen (Abschn. 4.1 bzw. 4.2, A.5) erhaltenen Meßwerte sind im folgenden aufgeführt (Die Meßwerte für $CHCl_3$ sind in Abschnitt A.5.1 beschrieben).

5.2.1 Methylenchlorid

T_p (K)	Linienlage (ppm)
217.32	-0.2487
239.10	-0.5832
259.14	-0.8189
277.80	-0.9719
294.97	-1.2535
287.43	-1.0725
297.47	-1.2659
304.43	-1.4342
314.15	-1.6348
325.02	-1.6496
335.49	-1.8351
353.48	-2.1042

5.2.2 Methylchlorid

T_p (K)	Linienlage (ppm)
212.17	-0.1773
221.30	-0.2770
234.46	-0.5258
245.68	-0.7659
258.62	-0.8724
272.25	-1.1242

5.3) Meßwertetabellen für n-Alkane

Tabelle A.3 zeigt die Meßbedingungen für diese Substanzklasse:

	f_{CF} (Hz)	DW (µs)	DE (µs)	Scans	t_p (µs)	f_{1H} (Hz)	Entkopp.-modus
n-Pentan	7170	800	150	32	37	90 023 150	Breitband
n-Hexan	7260	626	150	32	47	90 023 400	Breitband
n-Heptan	7220	624	150	32	47	90 023 356	Breitband
n-Octan	7160	769	150	32	47	90 023 356	Breitband
n-Nonan	7200	833	150	32	47	90 023 355	Breitband
n-Decan	7180	833	150	32	47	90 023 352	Breitband

Tab. A.3 : Meßbedingungen für die Aufnahme der n-Alkanspektren

Im folgenden sind die Meßergebnisse unter Berücksichtigung der entsprechenden Korrekturen (Abschnitte 4.1, 4.2 und A.5) aufgeführt.

5.3.1 n-Pentan

T_p (K)	Linienlagen (ppm)		
	CH_3	2-CH_2	3-CH_2
207.73	-0.1408	-0.1088	-0.0648
220.69	-0.2991	-0.2801	-0.1981
238.55	-0.4556	-0.4456	-0.3156
253.74	-0.5117	-0.5997	-0.4277
267.38	-0.7442	-0.7292	-0.5232
278.38	-0.8613	-0.8413	-0.6073
291.20	-0.9175	-0.8865	-0.6195
302.06	-1.0804	-1.0324	-0.7464
289.56	-0.9768	-0.9508	-0.6898
298.98	-0.9863	-0.9603	-0.6763
309.36	-1.0938	-1.0528	-0.7464
320.22	-1.1924	-1.1254	-0.7964
328.96	-1.2638	-1.1838	-0.8408

5.3.2 n-Hexan

T_p (K)	Linienlagen (ppm)		
	CH_3	2-CH_2	3-CH_2
212.55	-0.1826	-0.1316	-0.1276
225.95	-0.3713	-0.3233	-0.3403
234.91	-0.3391	-0.2901	-0.3201
255.44	-0.5652	-0.5082	-0.5562
270.60	-0.6752	-0.6032	-0.6522
285.28	-0.8065	-0.7205	-0.7816
297.38	-0.9253	-0.8205	-0.8825
294.30	-0.8669	-0.7705	-0.8415
305.32	-0.9580	-0.8490	-0.9140
314.28	-1.0308	-0.9078	-0.9748
324.35	-1.1201	-0.9831	-1.0211
334.04	-1.1339	-0.9749	-1.0349
344.63	-1.2069	-1.0199	-1.0889

5.3.3 n-Heptan

T_p (K)	Linienlagen (ppm)			
	CH_3	2-CH_2	3-CH_2	4-CH_2
211.72	-0.1758	-0.1146	-0.0805	-0.1296
225.38	-0.3174	-0.2604	-0.2354	-0.3544
238.57	-0.4769	-0.4238	-0.4029	-0.5849
254.40	-0.6116	-0.5888	-0.5406	-0.7756
271.26	-0.7509	-0.6849	-0.6859	-0.9589
284.44	-0.8677	-0.7957	-0.7737	-1.0977
297.31	-0.9826	-0.8830	-0.8640	-1.2210
304.22	-0.9503	-0.8473	-0.8213	-1.1773
309.99	-1.0550	-0.9580	-0.9220	-1.3060
314.54	-1.1006	-0.9978	-0.9503	-1.3518
325.85	-1.1345	-1.0388	-1.0875	-1.4125
334.82	-1.2112	-1.0939	-1.0112	-1.4412
344.58	-1.2956	-1.1929	-1.0888	-1.5189
355.90	-1.3809	-1.1719	-1.0939	-1.5619
368.78	-1.4501	-1.1941	-1.1021	-1.5931

5.3.4 n-Octan

T_p (K)	Linienlagen (ppm)			
	CH_3	2-CH_2	3-CH_2	4-CH_2
220.99	-0.2458	-0.1878	-0.1548	-0.2199
235.88	-0.3800	-0.3038	-0.2849	-0.4029
250.06	-0.4841	-0.4111	-0.3971	-0.5601
268.61	-0.6058	-0.5183	-0.5073	-0.8153
283.84	-0.7343	-0.6293	-0.6643	-0.9043
297.30	-0.8762	-0.8082	-0.7952	-1.0512
283.23	-0.7801	-0.7271	-0.7111	-0.9721
305.45	-0.8567	-0.8207	-0.7967	-1.0747
314.70	-0.9699	-0.8869	-0.8553	-1.1479
325.21	-1.0558	-0.9478	-0.9103	-1.2168
334.82	-1.0282	-0.9182	-0.8702	-1.1872
343.58	-1.0509	-0.9429	-0.8809	-1.2099
357.95	-1.1153	-0.9813	-0.9003	-1.2353

5.3.5 n-Nonan

T_p (K)	Linienlagen (ppm)				
	CH_3	2-CH_2	3-CH_2	4-CH_2	5-CH_2
223.10	-0.3550	-0.3030	-0.2740	-0.3510	-0.3120
235.73	-0.4719	-0.4359	-0.4219	-0.5539	-0.4999
250.65	-0.6029	-0.5759	-0.5689	-0.7509	-0.6849
265.08	-0.7712	-0.7452	-0.7402	-0.9642	-0.8772
277.17	-0.8714	-0.8424	-0.8364	-1.0874	-0.9974
295.58	-1.0171	-0.9781	-0.9681	-1.2571	-1.1441
295.62	-1.0601	-1.0211	-1.0141	-1.3091	-1.1941
303.20	-1.0793	-1.0353	-1.0273	-1.3323	-1.2163
313.30	-1.1338	-1.0838	-1.0668	-1.3908	-1.2658
323.14	-1.2130	-1.1520	-1.1250	-1.4640	-1.3380
333.97	-1.2765	-1.2005	-1.1715	-1.5205	-1.3825
342.74	-1.3575	-1.2715	-1.2325	-1.5965	-1.4445
358.01	-1.4645	-1.3455	-1.2955	-1.6735	-1.5175

5.3.6 n-Decan

T_p (K)	Linienlagen (ppm)				
	CH_3	2-CH_2	3-CH_2	4-CH_2	5-CH_2
247.32	-0.3959	-0.3059	-0.2589	-0.3989	-0.3419
251.44	-0.4624	-0.3754	-0.3294	-0.4894	-0.4264
268.85	-0.5366	-0.4516	-0.4116	-0.6156	-0.5446
282.02	-0.6561	-0.5701	-0.5291	-0.7631	-0.6831
295.48	-0.8064	-0.7164	-0.6724	-0.9344	-0.8444
292.98	-0.7867	-0.6917	-0.6477	-0.9027	-0.8157
304.09	-0.8054	-0.6994	-0.6524	-0.9204	-0.8294
315.43	-0.8415	-0.7335	-0.6765	-0.9655	-0.8655
324.24	-0.8752	-0.7532	-0.6932	-1.0012	-0.8912
333.74	-0.9299	-0.7949	-0.7279	-1.0499	-0.9309
343.56	-0.9419	-0.7948	-0.7209	-1.0519	-0.9319
355.35	-1.0066	-0.8386	-0.7546	-1.0906	-0.9676
368.76	-1.1055	-0.9195	-0.8255	-1.1775	-1.0465

5.4) Meßtabellen für Cycloalkane

Tabelle A.4 zeigt die Meßbedingungen:

Substanz	f_{SF} (Hz)	DW (us)	DE (us)	t_p (us)	Scans	f_{1H} (Hz)	Entkopp.-modus
Cyclopentan	7100	1664	100	30	1	90 023 240	CW
Cyclohexan	6900	1667	125	37	4	90 023 240	CW
Cycloheptan	7100	1667	100	30	1	90 023 240	CW
Cyclooctan	7100	1664	100	30	1	90 023 240	CW

Tab. A.4 : Meßbedingungen für die Cycloalkane

Im folgenden sind die Meßergebnisse unter Berücksichtigung der entsprechenden Korrekturen (Abschnitte 4.1, 4.2 und A.5) aufgeführt (Meßwerte für Cyclohexan siehe Abschnitt A.5.1):

5.4.1 Cyclopentan

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
208.65	-0.0807
219.10	-0.1075
232.93	-0.1250
244.34	-0.2009
254.24	-0.2318
263.48	-0.2953
273.45	-0.3431
280.41	-0.3432
291.36	-0.4324
300.18	-0.5103
289.75	-0.4245
304.39	-0.4725
314.09	-0.4992
325.09	-0.5950
334.01	-0.6237
342.05	-0.6552

5.4.2 Cycloheptan

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
258.13	-0.1025
268.84	-0.1452
279.00	-0.1868
289.23	-0.1910
292.82	-0.1961
299.21	-0.2139
307.74	-0.2363
316.75	-0.2544
325.02	-0.2833
335.39	-0.2744
345.85	-0.2870
359.80	-0.3666

5.4.3 Cyclooctan

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
281.24	-0.0975
289.16	-0.1061
288.80	-0.1053
300.78	-0.1200
292.75	-0.1278
303.93	-0.1220
320.07	-0.1282
330.70	-0.1491
338.15	-0.1494
348.66	-0.1840
358.43	-0.2040

5.5) Meßwertetabellen für Gemische

Die Meßbedingungen zur Aufnahme sind die gleichen wie bei der Messung der Reinsubstanzen, sie sind in Abschnitt A.5.1 beschrieben.

Zur Korrektur der Suszeptibilitätsänderungen mit der Dichte im Gemisch wurde zwischen den Koeffizienten für die Reinsubstanzen in Tab. 4.1 linear interpoliert, was als eine hinreichende Näherung erschien, da insbesondere Suszeptibilitätsdaten für die Gemische nicht ermittelt werden konnten. Alle anderen Korrekturen (Abweichungen von T_L=25.0°C für D_2O, Parallelverschiebung der Meßwerte in Abhängigkeit von der Temperierflüssigkeit, Sus= zeptibilitätskorrekturen für die Temperierflüssigkeiten) wurden unverändert durchgeführt. Es ergaben sich folgende Meßwerte:

5.5.1 Aceton - Cyclohexan

5.5.1.1 Cyclohexan-18.5 Vol.-%

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
234.62	-0.1664
244.34	-0.1374
256.36	-0.1454
262.48	-0.1517
273.41	-0.1664
281.06	-0.1955
289.99	-0.2420
302.08	-0.2725
291.59	-0.2249
303.30	-0.2501
314.55	-0.3224
324.80	-0.3389
333.20	-0.3854
344.80	-0.4129
359.47	-0.4585

5.5.1.2 Cyclohexan-43.5 Vol.-%

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
251.48	-0.3237
271.86	-0.3708
281.33	-0.4103
290.19	-0.4329
305.19	-0.5832
289.92	-0.4661
300.39	-0.5107
309.81	-0.5585
320.05	-0.6386
329.00	-0.6900
339.70	-0.7460
353.08	-0.7476

5.5.1.3 Aceton-CH_3-58.5 Vol.-%

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
261.48	-0.6470
271.86	-0.7459
281.33	-0.8364
290.14	-0.9047
305.19	-1.1328
289.92	-0.9371
300.39	-1.0359
309.81	-1.1352
320.05	-1.2635
329.00	-1.3534
339.70	-1.4773
353.08	-1.5518

5.5.1.4 Aceton-CH_3-81.5 Vol.-%

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
234.62	-0.3194
244.34	-0.4115
256.36	-0.4940
262.48	-0.5291
273.41	-0.6042
281.06	-0.6740
289.99	-0.7683
302.08	-0.8656
291.59	-0.7754
303.30	-0.8379
314.55	-1.0044
324.80	-1.0724
333.20	-1.1648
344.80	-1.2622
359.47	-1.3757

5.5.1.5 Aceton-CO-56.5 Vol.-%

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
261.48	-1.2075
271.86	-1.3717
281.33	-1.5880
290.14	-1.8118
305.19	-2.1376
289.92	-1.7898
300.39	-1.9931
309.81	-2.1679
320.05	-2.4237
329.00	-2.5628
339.70	-2.7780
353.08	-2.9635

5.5.1.6 Aceton-CO-81.5 Vol.-%

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
234.62	-0.5035
244.34	-0.8202
256.36	-1.1130
262.48	-1.2157
273.41	-1.3829
281.06	-1.5245
289.99	-1.7259
302.08	-1.9001
291.59	-1.7541
303.30	-1.9097
314.55	-2.1536
324.80	-2.3684
333.20	-2.5098
344.80	-2.8724
359.47	-2.9137

5.5.2 TMS - Cyclohexan

5.5.2.1 Cyclohexan-35.9 Vol.-%

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
286.00	-0.2326
294.28	-0.2461
303.34	-0.3105
313.42	-0.3392
324.79	-0.3206
334.52	-0.3612

5.5.2.2 Cyclohexan-88.3 Vol.-%

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
220.87	-0.0771
233.53	-0.0693
250.74	-0.1433
258.82	-0.1737
259.56	-0.1992
276.21	-0.2757
285.51	-0.2764
290.29	-0.2474
293.47	-0.2837
296.39	-0.3246
305.21	-0.3444
311.20	-0.3816
294.39	-0.2717
305.00	-0.3377
312.64	-0.3791
314.88	-0.3737
323.87	-0.3859
333.71	-0.3881
344.46	-0.4451
355.15	-0.4543

5.5.2.3 TMS- 84.1 Vol.-%

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
286.00	-0.5630
294.28	-0.5111
303.34	-0.7048
313.42	-0.7736
324.79	-0.7883
334.52	-0.8781

5.5.2.4 TMS-33.7 Vol.-%

T_p (K)	Linienlagen (ppm)
220.87	-0.1022
233.53	-0.1663
250.74	-0.2935
258.82	-0.3585
269.56	-0.4097
276.21	-0.5062
285.51	-0.5335
290.29	-0.5329
293.47	-0.5567
296.39	-0.6122
305.21	-0.6125
311.20	-0.6449
294.39	-0.5272
305.00	-0.6480
312.64	-0.6941
314.58	-0.6803
323.97	-0.7395
333.71	-0.7689
344.46	-0.8516
355.13	-0.8887

Lebenslauf

18.12.1954	geboren als erstes von fünf Kindern des Bergmannes Walter Günther und seiner Ehefrau Ursula, geb. Figge
13.04.1961- 03.02.1965	Besuch der katholischen Marienschule in Gelsenkirchen
01.03.1965- 26.07.1967	Besuch des Städt. Grillo-Gymnasiums in Gelsenkirchen
01.08.1967- 15.05.1973	Besuch des Carl-Friedrich-Gauß-Gymnasiums in Gelsenkirchen
15.05.1973	erfolgreiche Ablegung der Reifeprüfung
01.10.1973	Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum im Fach Chemie
10.10.1975	Vordiplomprüfung
08.11.1978	Abschluß der Diplomhauptprüfung
27.02.1979	Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum